DEC 3 1928

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-BERLIN, BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-BRESLAU, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, FÜRTH-PRAG, GERLACH-TÜBINGEN, H. GOLDSCHMIDT-OSLO, V. M. GOLDSCHMIDT-OSLO, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-FRANKFURT A. M., HANTZSCH-LEIPZIG, HENRI-ZÜRICH, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HORSTMANN-HEIDELBERG, HUND-ROSTOCK, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-BONN, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, PANETH-BERLIN, POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-WIEN, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

1. BAND, HEFT 3/4

MIT 28 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1928 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben November 1928

Inhalt.

Seite

Richard Schmidt, Die photochemische Einwirkung des Broms auf Malein- und Fumarsäuredimethylester. (Mit 10 Figuren im Text) 205

Z. Bay und *W. Steiner*, Über das Verhalten einiger Spektren des Wasserstoffs bei verschiedenen Anregungsbedingungen. I. Das Wasserstoffspektrum in Schwingungsentladungen und in der Paschenschen Hohlkathode. (Mit 3 Figuren im Text) 239

Fritz Paneth und *Kurt Peters*, Heliumuntersuchungen. III. Über das Verhalten von Helium zu Glas und Palladium und über die Frage der Heliumverbindungen. Mit 2 Figuren im Text 253

O. Blüh und *W. Jost*, Elektrolytische Leitfähigkeit von Kristalloberflächen und Lockerionenleitung fester Salze 270

A. B. Sagulin, „Über Explosionstemperaturen von Gasgemischen bei verschiedenem Druck." (Mit 13 Figuren im Text) 275

Bücherschau.

Stefan Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität. Zweite vermehrte und teilweise umgearbeitete Auflage 292

Bemerkung.

Von Abhandlungen, die $1^1/_2$ Druckbogen (24 Seiten) nicht übersteigen, erhalten die Herren Mitarbeiter 100, von umfangreicheren Arbeiten 50 Abdrücke umsonst, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 100 bzw. 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

Die photochemische Einwirkung des Broms auf Malein- und Fumarsäuredimethylester.

Von

Richard Schmidt.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 8. 28.)

Inhaltsangabe.

I. Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel S. 207 bis 235. Experimenteller Teil S. 207 bis 211. Versuchsergebnisse S. 211 bis 222. Theoretischer Teil S. 222 bis 235. — II. Wasser als Lösungsmittel S. 235 bis 237. — Zusammenfassung S. 237.

Vorwort.

Die Umwandlung der Maleinsäure und ihrer Ester in die stereoisomeren Fumarformen bei Belichtung in Gegenwart von Brom verläuft mit einer Quantenausbeute von der Grössenordnung 100. Die zur Erklärung dieser hohen Quantenausbeute aufgestellten Theorien konnten sich bis jetzt auf kein bündiges Beweismaterial stützen. Die hier vorliegende Untersuchung des Maleinsäuredimethylesters erbringt durch die Feststellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Lichtintensität und der Esterkonzentration den Beweis für den Verlauf der Reaktion über Bromatome.

Einleitung.

Bisherige Versuche und Ergebnisse.

In den Jahren 1922 bis 1925 untersuchte Wachholtz die von Wislicenus 1895 entdeckte Umlagerungsreaktion von Maleinsäure in Fumarsäure im Licht bei Gegenwart von Brom, nachdem bereits Borinski in den Jahren 1921 bis 1923 über den gleichen Gegenstand gearbeitet hatte. Wachholtz und Borinski benutzten nicht die freien Säuren, sondern arbeiteten mit den Diäthylestern der Malein- und Fumarsäure; als Lösungsmittel diente Tetrachlorkohlenstoff. Die freien Säuren wurden nicht verwendet, da sie in CCl_4 unlöslich sind und wässrige Lösungen vermieden wurden wegen möglicher Nebenreaktion des Broms mit dem Wasser. Wachholtz, der im wesentlichen die experimentellen Ergebnisse Borinskis bestätigen konnte, zeigte insbesondere den möglichen Reaktionsmechanismus zwischen

Brom und Maleinester auf. Es seien hier die wichtigsten experimentellen und theoretischen Ergebnisse aus der Arbeit von WACHHOLTZ[1]) kurz referiert.

1. Das EINSTEINsche Postulat ist für die Umlagerung nicht erfüllt (φ für $\lambda = 436$ mμ und 21° C = 295). Die Quantenausbeute φ[2]) ist unabhängig in weiten Grenzen von der Bromkonzentration, von der Maleinesterkonzentration und in kleinen Grenzenvom Mischungsverhältnis Maleinester—Fumarester. φ ist abhängig von der Temperatur und der Quantgrösse $\left(\frac{\varphi_{436}}{\varphi_{557}} = 1{\cdot}9\right)$.

Die neben der Umlagerung einhergehende Anlagerungsreaktion Maleinsäurediäthylester + Brom + Licht → Dibrombernstäureester, erfüllt ebenfalls nicht das EINSTEINsche Postulat ($\alpha_{0\text{-}1\ \text{norm.}}$ bei 21° = 8)[3]).

α ist unabhängig von der Esterkonzentration und vom Mischungsverhältnis Maleinester—Fumarester. α ist abhängig von der Bromkonzentration, der es direkt proportional ist, von der Temperatur und von der Quantgrösse $\left(\frac{\alpha_{436}}{\alpha_{557}} = 2\right)$.

2. Nach Diskussion der früheren Erklärungsversuche des Reaktionsmechanismus durch angeregte Brommoleküle gibt WACHHOLTZ eine ausführliche Darstellung, wie sich die Reaktion erklären lässt unter Annahme gewöhnlicher Bromatome. Die Rechnung zeigt, dass die beim Reaktionsverlauf über Bromatome zu verlangende Abhängigkeit der Quantenausbeute von $\sqrt{I}$ nicht eintritt, sofern die Bromatomvernichtung nicht durch Rekombination der Bromatome, sondern durch eine rascher verlaufende Festsetzung des Bromatoms am Ester erfolgt. Der Reaktionsmechanismus spielt sich nach WACHHOLTZ folgendermassen ab:

Ein Quant schafft zwei Bromatome. Jedes dieser Bromatome stösst auf eine gewisse Anzahl Estermoleküle, mit denen es eine äusserst labile Zwischenverbindung von kurzer Lebensdauer eingeht; wird in diesem Stadium die Zwischenverbindung von Br_2 getroffen, so entsteht Dibrombernsteinsäureester, andernfalls wird das Bromatom aus der Zwischenverbindung entlassen, aus dem Maleinester ist aber Fumarester entstanden. Nach etwa 150 die Umlagerung des Maleinesters herbeiführenden Stössen wird das Bromatom am Ester festgesetzt zum Radikal, wodurch das Bromatom für weitere Reaktionen ausser Kurs gesetzt wird. Die Lebensdauer des Radikals ist so gross (höchstens 10^{-1} bis 10^{-2} Sekunden), dass es sich während derselben mit einem anderen Radikal oder einem Bromatom zu einer gesättigten Verbindung umsetzen kann.

Es erschien uns nicht unmöglich, dass ein anderer Ester der Maleinsäure als der Äthylester die theoretisch zu fordernden Abhängigkeiten der Quantenausbeute von der Esterkonzentration und der Lichtinten-

[1]) WACHHOLTZ, Diss. Berlin 1926.

[2]) φ, d. i. $\frac{\text{Anzahl gebildeter Fumarestermoleküle}}{\text{Anzahl absorbierter Lichtquanten}}$.

[3]) α, d. i. die Quantenausbeute $\frac{\text{Anz. addierter } Br_2\text{-Moleküle}}{\text{Anz. absorbierter Lichtquanten}}$. 0.1 norm. bezeichnet die Normalität der Br_2-Lösung.

sität erkennen lassen könnte, da sich hierzu nur das Verhältnis der Anzahl der unwirksamen Stösse zwischen Ester und Bromatom zur Anzahl der wirksamen Stösse zu ändern brauchte. Dass sich mit Änderung der Alkylgruppe die Stosswirksamkeit ändern würde, war nicht unwahrscheinlich. Da bei der von BRUNER und KROLLIKOWSKI[1]) untersuchten freien Säure die Grösse der Umlagerung von der Maleinsäurekonzentration abhängig ist, während sie beim Äthylester davon unabhängig ist, wählten wir den Methylester, der in einigen seiner physikalischen Eigenschaften (z. B. Wasserlöslichkeit) zwischen der Säure und dem Äthylester steht. Es stellte sich heraus, dass der Dimethylester tatsächlich die beim Diäthylester verdeckten Abhängigkeiten erkennen lässt. In der vorliegenden Arbeit sind in erster Linie die Versuche und Ergebnisse, die sich auf das Arbeiten mit Maleinsäuredimethylester in Tetrachlorkohlenstofflösung (im direkten Anschluss an die Dissertation von WACHHOLTZ) beziehen, niedergelegt, die Untersuchung des wässrig gelösten Maleinsäuredimethylesters ist hingegen — wegen der besonderen Komplikationen, die sie bietet und der wenig bündigen Resultate — nur kurz referiert.

I. Versuche mit CCl_4 als Lösungsmittel.

A. Allgemeiner experimenteller Teil.

1. Darstellung der Versuchsmaterialien.

a) Maleinsäuredimethylester. Als Ausgangssubstanz wurde Maleinsäureanhydrid der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen benutzt, das für Ester I aus Chloroform umkristallisiert, für Ester II bis IV durch Sublimation gereinigt und für Ester VI bis VIII aus CCl_4 umkristallisiert war. Das Anhydrid wurde in der 15fachen theoretischen Menge Methylakohol gelöst, mit 5 % konz. Schwefelsäure versetzt und 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde abgekühlt, mit Wasser verdünnt und wiederholt mit CCl_4 ausgeschüttelt. Nach Neutralisation dieser CCl_4-Lösung mit Pottasche und Trocknung mit $CaCl_2$ wurde die Hauptmenge CCl_4 unter normalem Druck abgedampft, darauf der Maleinester unter 15 mm Druck bei 90° fraktioniert. Dieser Ester hatte einen Schmelzpunkt von —17·5° C. Verunreinigungen, die z. B. bei Ester II und III die Quantenausbeute φ stark herabdrückten, konnten ihrer Menge nach durch Schmelz- oder Siedepunktsdepression gegenüber dem guten Ester (I, VIII) nicht nachgewiesen werden.

b) Fumarsäuredimethylester. Dieser wurde aus Maleinsäuredimethylester durch Kochen mit Jod und Umkristallisieren aus H_2O erhalten.

c) Tetrachlorkohlenstoff. Der zum Verdünnen des Esters benutzte CCl_4 wurde aus CCl_4 reinst von Kahlbaum nach den Angaben von GRÜSS[2]) hergestellt.

d) Brom. Für die Versuche wurde Brom Kahlbaum reinst benutzt.

[1]) BRUNER und KROLLIKOWSKI, Arch. Akad. Wiss. Krakau 1910, A, S. 192.
[2]) GRÜSS, Z. Elektrochem. 29, 144. 1923.

2. Lichtquelle und -filter, Energiemessung.

Als Lichtquelle diente eine Quecksilberbogenlampe der Hanauer Quarzlampen-Gesellschaft. Das Licht der Lampe wurde durch einen dreilinsigen Ignalglaskondensor von Goerz parallel gemacht, so dass eine Fläche von $7 \cdot 15$ cm homogen ausgeleuchtet werden konnte. Bei den Blau- und Grünversuchen wurde das Licht durch eine 5 cm dicke Schicht kalt gesättigter Ferrosulfatlösung geschickt, um die Wärmestrahlen wegzunehmen (die Ferrosulfatlösung war mit H_2SO_4 und Hydrazinsulfat versetzt und durch Paraffinöl gegen die Wirkung der Luft geschützt). Für die Versuche im blauen Licht wurde die Wellenlänge $\lambda = 436$ mμ mittels einer 5 cm dicken Schicht von Kupferammonsulfatlösung (0·03 mol.) ohne überschüssiges NH_3 herausfiltriert. Für die Grünversuche verwendeten wir ein Agfa-Grünfilter, das ausser Licht von $\lambda = 546$ mμ auch etwas $\lambda = 579$ mμ hindurchliess. Als Schwerpunkt beider Linien wurde nach dem Vorgang von Wachholtz $\lambda = 557$ mμ angenommen. Für die Versuche im ultravioletten Licht benutzten wir ein Goerzfilter, das die Linie $\lambda = 365$ mμ hindurchliess.

Die Lichtmessung erfolgte mittels einer Rubensschen Thermosäule, die auf ein Dieselhorst-Spiegelgalvanometer wirkte. Die Eichung wurde nach der Vorschrift von Gerlach ausgeführt.

3. Versuchsanordnung, Versuchsverlauf.

Nachdem mit der Thermosäule die Lichtintensität gemessen war, wurde genau an die Stelle, an der sich die Lötstellen der Thermosäule befunden hatten, der Reaktionstrog mit seiner vorderen Wand gebracht. Als Trog wurde eine planparallele Küvette von 1 cm Tiefe benutzt. Nach der bei stark gedämpfter Raumbeleuchtung erfolgten Zusammenmischung des Esters, des CCl_4 und der CCl_4—Br_2-Lösung (die wegen des genaueren Arbeitens statt reinen Broms verwendet wurde), wurde ein mechanisches Rührwerk angestellt, das für Durchmischung und Temperaturausgleich sorgte. Der Rührer — ein Glasstäbchen — wurde dabei in wagerechter Lage senkrecht auf und ab bewegt. Wegen der ungestörten Oberfläche des Reaktionsgemischs war durch diese Art des Rührens trotz intensiver Durchmischung der Flüssigkeit der Bromverlust an die Luft kleiner als beim Rühren mit senkrechtem Stab in wagerechter Richtung. Nach erfolgter Belichtung wurde die erforderliche Menge Reaktionsgemisch aus dem Trog pipettiert, die dann nach den unter 4. enthaltenen Angaben weiter verarbeitet wurden; gleichzeitig wurde eine weitere Probe des Reaktionsgemischs (2 cm³) mit KJ versetzt zur Bestimmung der Bromtiterabnahme (Titration mit 0·01 norm. Thiosulfat). Von den meisten Versuchen wurden zwei, selten drei Proben zu verschiedenen Zeiten entnommen. Die Übereinstimmung der φ-Werte innerhalb einer solchen Versuchsreihe war ausgezeichnet. In Tabelle 1 und 2 sind die Versuchsunterteilungen nicht angegeben; in Spalte 9 ist als Fumarestergehalt der grösste erreichte Fumarestergehalt aufgeführt; das in der Tabelle aufgeführte φ ist aus den φ-Werten der Versuchsunterteilungen gemittelt; das Mittel weicht durchschnittlich um 2 % von den experimentell erhaltenen Werten ab. (Die grossen Schwankungen der φ-Werte innerhalb eines Versuchs bei Wachholtz rührten von der beim Äthylester unsicheren Analysenmethode her.)

4. Analysenmethode.

Das belichtete Reaktionsgemisch wurde durch Ausschütteln mit Hg von Brom befreit, darauf filtriert und aus dem Filtrat der Tetrachlorkohlenstoff durch Abdampfen entfernt. Der zurückbleibende Ester enthielt durchschnittlich 2 bis 15 %

Fumarester und war in Eiswasser leicht fest zu erhalten. Durch Ermitteln des genauen Schmelzpunktes wurde der Fumarestergehalt auf Grund des empirisch gewonnenen Schmelzpunktdiagrammes (siehe 9.) ermittelt. Der Schmelzpunkt wurde festgestellt durch Eintauchen des gefrorenen Estergemisches in ein Wasserbad, dessen Temperatur so lange in kleinen Intervallen erhöht wurde, bis innerhalb einiger Minuten die letzten Kristalle verschwanden; diese Temperatur wurde mittels eines in $^1/_{10}°$ geteilten Thermometers abgelesen. Da der Schmelzpunkt auf $^1/_4°$ genau bestimmt werden konnte, ist die Genauigkeit der Analysenmethode rund 0·1 %.

5. Schmelzpunktsdiagramm.

Fig. 1 stellt die empirisch gewonnene Schmelzpunktskurve dar. Die Abszisse enthält F.-Ester (in dieser Weise werde Fumarsäuredimethylester abgekürzt bezeichnet) in Prozenten des Gesamtgemisches, die Ordinate die Temperatur, bei der bei der zugehörigen F.-Esterkonzentration das Gemisch eben schmilzt. Das Eutektikum liegt offenbar ganz extrem nach der Seite kleiner Fumaresterkonzentrationen; seine Feststellung erfordert jedenfalls eine wesentlich empfindlichere Analysenmethode. Es zeigte sich, dass die verschiedenen, in ihrer Quantenausbeute φ voneinander abweichenden M.-Ester (Maleinsäuredimethylester) dennoch ein und dieselbe Schmelzpunktskurve liefern, dass also die die Verschiedenheit der Quantenausbeute bedingende Verunreinigung auf keinen Fall mehr als 0·1 Molproz. des Gemisches ausmacht.

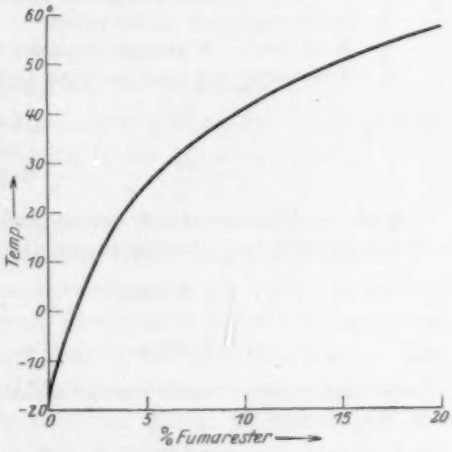

Fig. 1. Schmelzpunktsdiagramm.

Bei den Analysen der belichteten Reaktionsgemische entsteht dadurch ein Fehler, dass als weitere zur Schmelzpunktsdepression beitragende Komponenete der unter der Lichtwirkung aus M.-Ester und Brom entstandene Dibrombernsteinsäureester vorhanden ist. Es lässt sich aber aus der Bromabnahme während der Versuchsdauer (unter Einrechnung des Verlustes von Brom an die Luft) zeigen, dass die Dibrombernsteinestermenge im ungünstigsten Fall (sehr hohe Bromkonzentration, niedere Esterkonzentration) höchstens 5 Molproz., in durchschnittlichen Fällen nur 1 bis 2 Molproz. der entstandenen F.-Estermenge wird. Die Schmelzpunktsbestimmung ist also mit rund 1·5 % Fehler behaftet.

6. Versuchsberechnung.

a) Berechnung der Umlagerung.

φ = das Verhältnis $\frac{\text{Moleküle F.-Ester}}{\text{eingestrahlte Quanten}}$. Die Anzahl der Moleküle F.-Ester $= Z_1$ errechnet sich folgendermassen:

g = Anzahl Gramm M.-Ester,

q = Anzahl Kubikzentimeter M.-Ester,

D = spez. Gewicht von M.-Ester = 1·151,
M = Molekulargewicht M.- und F.-Ester = 144,
N = LOSCHMIDTsche Zahl = $6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$,
p = Prozent F.-Ester bezogen auf die Gesamtmenge Ester,

$$Z_1 = \frac{g \cdot N \cdot p}{M \cdot 100} = \frac{q \cdot D \cdot N \cdot p}{M \cdot 100} = 4{\cdot}84 \cdot 10^{19} \cdot p \cdot q.$$

Die Anzahl der eingestrahlten Quanten = Z_2 errechnet sich folgendermassen[1]):
a = Energie einer HK pro Quadratzentimeter und Sekunde in 1 m Entfernung = $2{\cdot}253 \cdot 10^{-5}$ cal cm^{-2} sec^{-1},
b = Wärmeäquivalent = $4{\cdot}184 \cdot 10^{7}$,
c = Lichtgeschwindigkeit $3 \cdot 10^{10}$ cm sec^{-1},
d = Galvanometerausschlag, der a entspricht = 6·4 cm,
e = der beim Versuch beobachtete Galvanometerausschlag in Zentimetern,
f = lichtabsorbierende Fläche des Reaktionstroges in Quadratzentimetern,
t = Belichtungsdauer in Sekunden,
h = PLANCKsches Wirkungsquantum = $6{\cdot}55 \cdot 10^{-27}$ Erg · sec,
λ = Wellenlänge des angewendeten Lichtes,

$$Z_2 = \frac{a \cdot b \cdot e \cdot f \cdot t \cdot \lambda}{d \cdot c \cdot h} = 7{\cdot}48 \cdot 10^{17} \cdot e \cdot f \cdot t \cdot \lambda$$

$$\varphi = \frac{Z_1}{Z_2} = \frac{p \cdot q}{e \cdot f \cdot t \cdot \lambda} \cdot 68{\cdot}8.$$

Wird t in Minuten statt Sekunden gerechnet, so ist unter Einrechnung einer Reflexion des sichtbaren Lichtes an der Glaswand von 3 % für

$$\lambda = 436 \text{ m}\mu \qquad \varphi = \frac{p \cdot q}{e \cdot f \cdot t} \cdot 2{\cdot}56 \cdot 10^{4}$$

$$\lambda = 557 \text{ m}\mu \qquad \varphi = \frac{p \cdot q}{e \cdot f \cdot t} \cdot 1{\cdot}98 \cdot 10^{4}.$$

Bei ultraviolettem Licht beträgt die Absorption und Reflexion an der Trogwand 6 %, so dass für

$$\lambda = 365 \text{ m}\mu \qquad \varphi = \frac{p \cdot q}{e \cdot f \cdot t} \cdot 3{\cdot}25 \cdot 10^{4} \text{ ist.}$$

b) Berechnung der Addition.

Für die Bestimmung der Addition wurden in allen Fällen 2 cm^3 des Reaktionsgemisches mit 0·01 norm. Thiosulfat titriert.
Die Anzahl verschwundener Br_2-Moleküle ergibt sich aus:
Δn = Unterschied im Titer zwischen zwei Titrationen,
n = Anzahl Brommoleküle, die 1 cm^3 0·01 norm. Thiosulfat entsprechen

$$= \frac{6{\cdot}06 \cdot 10^{23}}{2 \cdot 100 \cdot 1000} = 3{\cdot}03 \cdot 10^{18}.$$

$\Delta n \cdot n$ = Anzahl der pro 2 cm^3 Reaktionsgemisch angelagerten Brommoleküle.
Die Anzahl eingestrahlter Quanten wird wie bei der Umlagerung errechnet (t in Minuten, $f = 2\ cm^2$).

$$\alpha = \frac{n \cdot \Delta n}{7{\cdot}48 \cdot 10^{17} \cdot 60 \cdot 2 \cdot t \cdot e \cdot \lambda} = 0{\cdot}0337 \cdot \frac{\Delta n}{t \cdot e \cdot \lambda}.$$

[1]) Bei allen Versuchen war die Lichtabsorption quantitativ.

Für blaues Licht $\lambda = 436$ mμ ist also $a = 772 \cdot \frac{\Delta n}{e \cdot t}$.

Für grünes Licht $\lambda = 557$ mμ $a = 605 \cdot \frac{\Delta n}{e \cdot t}$.

Für ultraviolettes Licht $\lambda = 365$ mμ $a = 925 \cdot \frac{\Delta n}{e \cdot t}$.

7. Fehlerberechnung.

Die unter 6. angeführten Messungen sind mit folgenden mittleren Fehlern behaftet:

$$g \pm 1\% \qquad p \pm 1{\cdot}5\%$$

$$\frac{1}{e} \pm 3\% \left\{ \begin{array}{l} \text{(Lampenschwankungen} \\ \text{+ Ablesegenauigkeit)} \end{array} \right. \qquad \frac{1}{f} \pm 2\%.$$

Die Summe der Fehler zum Quadrat ist $16{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$. Der mittlere Fehler E, mit dem die Quantenausbeute behaftet ist, beträgt dann $10^{-2} \cdot \sqrt{16{\cdot}5} = 4\,\%$.

B. Versuchsergebnisse.

1. Tabellarische Darstellung der Versuche.

Tabelle 1 und 2 enthält die Zusammenstellung der Bedingungen (Spalte 1 bis 9) und Ergebnisse (Spalte 10 bis 14) sämtlicher in CCl_4-Lösung angestellter Versuche.

Zu Spalte 1. Obwohl der Methylester nach der einmal ausgearbeiteten Methode in immer der gleichen Weise hergestellt wurde, erwiesen sich die einzelnen Produkte untereinander als nicht gleichartig, was die Umlagerung anlangt, obwohl Siedepunkt unter vermindertem Druck und Schmelzpunkt in allen Fällen die gleichen waren. Die Ester sind daher mit römischen Ziffern bezeichnet und es ist im allgemeinen nicht angängig, ausser zwischen Ester VI und VIII, die Zahlenergebnisse verschiedener Ester miteinander zu vergleichen. Durch diese Verschiedenheit werden aber nur die absoluten Zahlenwerte der Quantenausbeute φ betroffen, während wohlgemerkt der massgebende Habitus der Abhängigkeiten der verschiedenen Esterpräparate derselbe bleibt.

Zu Spalte 4. Diese Rubrik lässt ersehen, wie viel Moleküle CCl_4 auf ein Molekül M.-Ester bei den verschiedenen Versuchen treffen.

Zu Spalte 8. Die Angabe über die Lichtintensität stellt das Mittel aus der Lichtmessung vor dem Versuch und der nach dem Versuch dar. Der Unterschied zwischen beiden Messungen beträgt durchschnittlich 6 %.

Zu Spalte 11. Die Quantenausbeute φ kann innerhalb eines engen Bereichs als lineare Funktion der Br_2-Konzentration betrachtet werden. Da die Br_2-Konzentration von einem zum anderen Versuch zu oft

Tabelle 1. Versuchsergebnisse mit Maleinsäuredimethylester in CCl_4-Lösung. Blaues Licht $\lambda = 436$ mμ.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ester Nr.	Versuchs-Nr.	Molproz. Ester	CCl_4 Ester	Mol Ester pro Liter	Temp. ° C	$[Br_2]$ 0·01 n	Lichtint. HK	% Fumarester	φ	φ_0	α	α 0·1 n	$I^{1/4}/M^{1/2}$
I	80	9·3	9·7	0·94	20·3	4·2	1·05	6·4	309	305	4·2	10	—
	81	5·8	16·2	0·59	20·2	4·5	1·15	5·4	265	261	1·6	3·6	—
	82	13·3	6·5	1·33	20·5	4·0	0·91	9·8	355	350	2·8	7·0	—
	83	3·0	32·4	0·31	20·0	4·7	1·10	10·6	255	240	3·5	7·4	—
	84	23·6	3·24	2·28	20·3	3·6	1·23	3·0	361	356	2·3	6·4	—
	85	38·4	1·62	3·56	20·2	6·9	1·20	8·1	550	515	4·2	6·1	—
	86	100	0	8·0	20·3	11·7	1·10	5·5	580	530	6·9	5·9	—
	87	13·3	6·5	1·33	20·3	9·0	1·05	12·8	408	394	6·9	7·7	—
	88	13·3	6·5	1·33	20·1	15·4	1·10	7·8	450	428	9·5	6·2	—
	89	1·52	64·9	0·16	20·0	4·75	0·93	13·2	260	254	3·3	6·9	—
	90	9·3	9·72	0·94	20·3	4·3	1·44	9·7	282	278	2·4	5·6	—
	91	9·3	9·72	0·94	20·2	4·3	0·18	9·0	411	407	5·8	13·5	—
II	99	3·71	26·0	—	20·0	3·2	1·64	13·3	258	254	2·0	6·2	—
	100	3·71	26·0	—	20·0	3·0	0·44	2·2	297	294	17·3	57	—
	101	43·6	1·3	—	20·0	3·2	1·59	3·7	259	256	1·9	5·9	—
	102	43·6	1·3	—	20·0	3·2	0·17	1·5	294	291	—	—	—
	103	13·3	6·5	—	20·0	8·9	1·44	5·0	257	251	—	—	—
III	106	9·3	9·7	0·94	20·6	3·1	1·38	5·7	277	274	1·6	5·2	—
	107	43·6	1·3	4·0	20·5	4·5	1·20	8·6	339	333	3·2	7·0	—
	108	13·3	6·5	1·33	20·1	3·5	1·74	5·5	304	300	—	—	—
	110	43·6	1·3	4·0	20·5	4·65	1·36	12·5	328	324	—	—	—
IV	113	33·9	1·95	—	20·2	5·55	1·45	11·2	405	400	—	—	—
	114	33·9	1·95	—	20·2	5·55	0·30	4·7	405	400	6·1	11·0	—
	115	4·9	19·5	—	20·2	4·0	1·51	9·5	270	266	2·4	5·9	—
	116	4·9	19·5	—	20·2	0·30	0·30	9·5	306	302	8·4	20·8	—
	117	2·5	39·0	—	20·0	4·2	1·38	8·8	267	264	—	—	—
	119	4·9	19·5	—	20·0	35·7	1·35	12·5	283	253	49	13·7	—
	120	4·9	19·5	—	20·0	0·3	1·47	9·1	262	260	—	—	—
	124	100	0	—	20·0	10	1·44	5·2	410	388	—	—	—
	125	0·92	108	—	19·8	4·3	1·86	12·0	148	146	—	—	—
	126	0·38	260	—	19·7	4·3	1·74	9·0	100	99	—	—	—
	127	0·92	108	—	20·0	4·5	0·39	12·5	176	174	—	—	—
	128	0·38	260	—	20·0	4·5	0·36	12·8	139	137	—	—	—
VII	142	79·5	0·26	6·85	20·0	8·1	3·96	5·2	428	417	4·3	5·3	0·54
	143	79·5	0·26	6·85	20·0	69·0	3·70	5·6	495	400	60	8·7	0·53
	144	79·5	0·26	6·85	20·0	8·1	0·36	3·5	471	460	11	13·6	0·30
	145	79·5	0·26	6·85	20·0	69·0	0·40	3·8	548	435	108	15·7	0·30
	146	79·5	0·26	6·85	20·0	4·1	3·40	6·6	425	420	2·2	5·4	0·52
	147	79·5	0·26	6·85	20·0	4·1	0·64	4·6	447	442	6·6	16·3	0·34
	150	79·5	0·26	6·85	20·0	4·1	5·0	6·7	430	425	4·1	10·1	0·57
	151	79·5	0·26	6·85	20·0	4·1	0·46	5·0	471	466	9·1	22·4	0·31
	154	7·16	15·6	0·67	20·0	4·11	3·9	13·2	360	355	4·3	10·5	1·71
	155	7·16	15·6	0·67	20·0	4·11	0·78	14·0	412	406	6·9	16·8	1·15
	156	4·6	22·0	0·45	20·0	4·7	3·90	10·6	334	330	8·2	17·5	2·10
	157	4·6	22·0	0·45	20·0	4·6	0·48	11·0	369	365	9·0	19·5	1·24
	158	4·6	22·0	0·45	20·0	36·4	0·45	11·6	420	376	48·0	13·2	1·22
	159	4·6	22·0	0·45	20·0	36·4	3·80	11·2	340	300	48·0	13·2	2·08
	160	1·7	51·9	0·19	20·0	3·7	4·30	9·7	251	248	7·8	21·0	3·32
	161	1·7	51·9	0·19	20·0	3·7	0·47	10·1	287	284	11·2	29·9	1·90
	162	1·7	51·9	0·19	20·0	29·5	0·45	10·0	333	305	48	16·3	1·90
	163	1·7	51·9	0·19	20·0	29·5	3·96	9·7	249	227	43	14·6	3·20

Tabelle 2. **Versuchsergebnisse bei blauem, grünem und ultraviolettem Licht.**

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ester Nr.	Versuchs-Nr.	Molproz. Ester	$\frac{CCl_4}{\text{Ester}}$	Mol Ester pro Liter	Temp. ° C	Br_2 0·01 n	Lichtint. HK	% Fumarester	φ	φ_0	α	α 0·1 n	$\frac{I^{1/4}}{M^{1/2}}$
Blaues Licht. $\lambda = 436$ mμ.													
VIII	219	7·2	13·0	0·67	6·2	14·8	3·55	1·9	191	186	7	5	1·67
	220	65·8	0·52	5·71	7·1	14·2	3·11	3·6	267	256	7·5	5	0·55
VIII	204	7·2	13·0	0·67	13·0	14·1	3·29	7·0	257	244	—	—	1·64
	205	65·8	0·52	5·71	13·5	14·2	3·42	5·5	375	351	7	5	0·57
VI	167	7·2	13·0	0·67	20·0	6·9	3·96	18	402	385	6	9	1·72
	169	7·2	13·0	0·67	19·5	13·9	3·59	9·5	425	407	24	17	1·68
	178	7·2	13·0	0·67	20·5	13·8	0·53	8·8	475	456	25	17	1·04
	171	1·9	51·2	0·20	20·0	15·2	3·52	4·2	280	267	21	14	2·91
	170	48·0	1·08	3·74	20·1	13·2	3·91	8·7	537	511	17	13	0·73
	175	79·5	0·56	6·85	20·0	14·9	3·61	4·0	552	527	16	11	0·53
VIII	214	7·2	13·0	0·67	29·3	13·7	3·44	3·8	782	750	23	16	1·66
	215	65·8	0·52	5·71	28·9	14·5	3·28	6·0	1015	971	26	18	0·56
	218	65·8	0·52	5·71	30·2	12·6	0·67	5·0	1068	1028	48	38	0·38
Grünes Licht. $\lambda = 557$ mμ.													
VIII	224	7·2	13·0	0·67	7·1	14·7	6·59	6·0	83	80	—	—	1·69
	223	65·8	0·52	5·71	6·5	14·4	6·95	2·8	112	107	2	1·5	0·59
VIII	206	7·2	13·0	0·67	12·7	13·5	7·10	7·6	113	108	2	1·5	1·72
	207	65·8	0·52	5·71	13·4	14·3	6·38	5·3	146	140	2	1·5	0·57
VIII	225	7·2	13·0	0·67	20·1	14·7	6·30	7·4	216	206	9	6	1·67
VI	168	7·2	13·0	0·67	20·0	12·8	6·75	17·5	180	173	4	3	1·70
	176	7·2	13·0	0·67	20·0	13·8	1·7	7·9	181	173	7	5	1·20
	173	48·1	1·08	4·36	20·0	13·9	6·52	8·5	237	227	7	5	0·71
	177	48·1	1·08	4·36	20·0	13·5	1·64	5·5	242	232	15	11	0·50
	174	79·5	0·26	6·85	19·9	14·8	6·68	6·7	228	218	5	3	0·53
	172	79·5	0·26	6·85	19·8	78·8	0·88	8·0	276	214	—	—	0·32
VIII	212	7·2	13·0	0·67	28·0	13·8	5·98	8·8	398	379	17	13	1·65
	213	65·8	0·52	5·71	28·2	14·4	6·69	5·0	406	389	8	5	0·58
VIII	216	7·2	13·0	0·67	30·0	13·3	6·83	5·3	431	414	—	—	1·70
	217	65·8	0·52	5·71	30·0	14·4	6·99	8·8	454	434	10	7	0·59
Ultraviolettes Licht. $\lambda = 365$ mμ.													
VIII	222	7·2	13·0	0·67	5·9	14·7	4·05	4·1	228	218	8	5	1·73
	221	65·8	0·52	5·71	7·0	14·4	3·89	4·6	289	277	7	5	0·59
VIII	208	7·2	13·0	0·67	13·5	13·7	3·78	7·5	363	349	9	7	1·70
	209	65·8	0·52	5·71	13·9	14·3	3·73	6·0	435	416	8	6	0·58
VI	179	7·2	13·0	0·67	20·0	13·9	3·12	4·7	441	422	17	12	1·62
	181	43·6	1·3	4·00	20·0	15·1	2·80	7·0	528	504	22	15	0·65
VIII	210	7·2	13·0	0·67	28·8	13·4	3·34	6·0	1072	1029	33	25	1·65
	211	65·8	0·52	5·71	28·6	14·3	3·15	5·7	1289	1234	23	16	0·56

wechselt (bei Beibehaltung gleicher übriger Bedingungen: Lichtfarbe, -intensität, Temperatur, Esterkonzentration), werden die φ-Werte reduziert auf die Bromkonzentration Null; die reduzierten Werte sind mit φ_0 bezeichnet; sie unterscheiden sich übrigens im allgemeinen wenig von den experimentell erhaltenen φ-Werten.

Zu Spalte 12 und 13. Hier sind die auf die Anlagerung von Brom durch Ester bezüglichen Ergebnisse zusammengestellt. Die Bromverluste durch Dunkeladdition sind dabei nicht abgezogen.

Zu Spalte 13. Da die a-Werte der Br_2-Konzentration direkt proportional sind, werden die a-Werte auf eine Normalbromkonzentration 0·1 norm. umgerechnet, um sie miteinander vergleichen zu können; diese Werte sind mit $a_{0\cdot1\ \text{norm.}}$ bezeichnet.

Zu Spalte 14. Um Versuche, die unter verschiedenen Bedingungen angestellt wurden, miteinander vergleichen zu können, wird der Ausdruck $\frac{I^{1/4}_{\text{wks}}}{M^{1/2}}$ eingeführt. Über Ableitung und Bedeutung des Ausdrucks siehe S. 226.

2. Die Umlagerung.

a) Abhängigkeit der Quantenausbeute φ von der Esterkonzentration.

In Fig. 2 stellt die Abszisse Molproz. M.-Ester vom Gesamtgemisch-Ester $+ CCl_4$ dar, die Ordinate enthält φ_0. Die römischen Ziffern an den Kurven bezeichnen verschiedene Esterpräparate. Man erkennt, dass bei Esterkonzentrationen unter 35 Molproz. die Quantenausbeute φ veränderlich wird, und zwar wird sie kleiner mit abnehmender Esterkonzentration. Von dem anscheinend horizontalen Kurventeil (100 bis 35 Molproz.) ist aus der Theorie (siehe S. 224) zu fordern, dass er in Wirklichkeit ansteigt. Der Betrag des Anstiegs ist aber so klein, dass dieses Kurvenstück praktisch als geradlinig und horizontal anzusehen ist.

Fig. 2 zeigt, dass die mit den einzelnen Estern I bis IV erzielten Quantenausbeuten erheblich voneinander abweichen. Die Erklärung hierfür dürfte die sein, dass bei der Darstellung des Esters Verunreinigungen in wechselnder Menge mitentstehen. Diese Verunreinigungen sind der Menge nach zu gering, um sich durch Siedepunkts- und Schmelzpunktsbestimmungen nachweisen zu lassen. Doch beweist das nichts gegen ihre Existenz, da die Quantenausbeute φ herabgesetzt wird, wenn die Verunreinigung nur wenige Grössenordnungen rascher mit dem belichteten Brom reagiert als der Ester. Die

Behandlung des Esters mit Calciumbromid vergrössert die Quantenausbeute bis um 50 %, ebenso die Behandlung mit Silicagel, was deutlich auf Entfernung von Verunreinigungen hinweist. Es wurde ferner

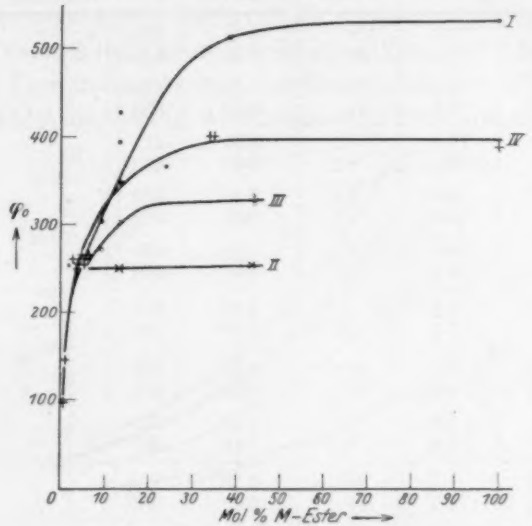

Fig. 2. Abhängigkeit der Quantenausbeute φ von der Maleinesterkonzentration.

öfters beobachtet, dass ganz frisch hergestellter M.-Ester stärker Brom addierte und kleineres φ ergab als der gleiche Ester nach einigen Tagen Stehens in der Flasche.

b) Abhängigkeit der Quantenausbeute φ von der Lichtintensität.

Verminderung der Lichtintensität (unter Beibehaltung der M.-Esterkonzentration und der Brommolekülkonzentration) bedingt Erhöhung der Quantenausbeute φ. Da es hier auf das Verhältnis $\frac{\text{„Lichtkonzentration“}}{[M]}$ ankommt, so sind nur Versuche untereinander vergleichbar, bei denen nur die Lichtintensität geändert ist. Tabelle 3 enthält eine Aufstellung solcher Versuche.

Man erkennt die in allen Fällen eintretende Zunahme von φ_0 beim Senken der Lichtintensität. Für die theoretische Deutung sind von Wichtigkeit die beiden folgenden Abhängigkeiten: φ_0 reagiert um so stärker auf die Änderung der Lichtintensität:

1. je verdünnter der Ester ist (d, f),
2. je grösser die Bromkonzentration ist (g, h, i, k).

Tabelle 3.
Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Lichtintensität.

Bezeichnung	Versuchs-Nr.	Molproz. M.-Ester	0·01 norm. Br_2	Lichtintensität HK	φ_0	$\frac{\text{Lichtint.}_1}{\text{Lichtint.}_2}$	$\Delta\varphi$ in Proz. von φ_{01}
a	143	79·5	69	3·70	395	10	11
	145	79·5	69	0·36	435		
b	148	79·5	22	3·92	473	5	6·3
	149	79·5	22	0·79	503		
c	142	79·5	8·1	3·96	417	10	10
	144	79·5	8·1	0·40	460		
d	146	79·5	4·1	3·40	420	5	5·2
	147	79·5	4·1	0·64	442		
e	150	79·5	4·1	5·00	425	11	9·7
	151	79·5	4·1	0·46	466		
f	154	7·2	4·1	3·90	355	5	14·3
	155	7·2	4·1	0·78	406		
g	159	4·6	36·4	3·80	300	8	25·3
	158	4·6	36·4	0·45	376		
h	156	4·6	4·7	3·90	330	7	10·6
	157	4·6	4·7	0·48	365		
i	163	1·7	29·5	3·96	227	9	34·4
	162	1·7	29·5	0·45	305		
k	160	1·7	3·7	3·40	248	9	14·5
	161	1·7	3·7	0·47	284		

c) Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Br_2-Konzentration.

Um tatsächlich nur die durch die Erhöhung der Br_2-Konzentration ausgeübte Beeinflussung von φ_0 zu erfassen, dürfen nur solche Versuche miteinander verglichen werden, bei denen lediglich die Br_2-Konzentration geändert ist. Aus Tabelle 4 sehen wir, dass die Änderung der Br_2-Konzentration um so weniger Einfluss auf die Quantenausbeute φ_0 hat, je konzentrierter der Ester angewendet wird.

Tabelle 4. Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Br_2-Konzentration.

Versuchs-Nr.	Molprozent M.-Ester	Lichtintensität HK	$\frac{I^{1/4}}{M^{1/2}}$	$[Br_2]$ 0·01 norm.	$\frac{[Br_2]_1}{[Br_2]_2}$	φ_0	$\Delta\varphi_0$ in Prozent von φ_{01}	φ	$\Delta\varphi$ in Prozent von φ_1
143	79·5	3·70	0·53	69	8·5	400	+ 3·5	495	−13·5
142	79·5	3·96	0·54	8·1		417		428	
159	4·6	3·80	2·1	36·4	7·5	300	+10	340	− 1·8
156	4·6	3·90	2·1	4·7		330		334	
163	1·7	3·96	3·2	29·5	8·0	227	+ 9·5	249	0
160	1·7	4·30	3·3	3·7		248		251	

d) Abhängigkeit der Quantenausbeute φ von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes und der Temperatur.

Fig. 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit von φ_0 und zwar gesondert für jede untersuchte Wellenlänge eingestrahlten Lichtes:

1. Bei Verwendung stark verdünnten Esters (7·2 Molproz.).

2. Bei Verwendung wenig verdünnten Esters (65·8 Molproz.).

Tabelle 5 enthält die aus Fig. 3 entnommenen Temperaturkoeffizienten.

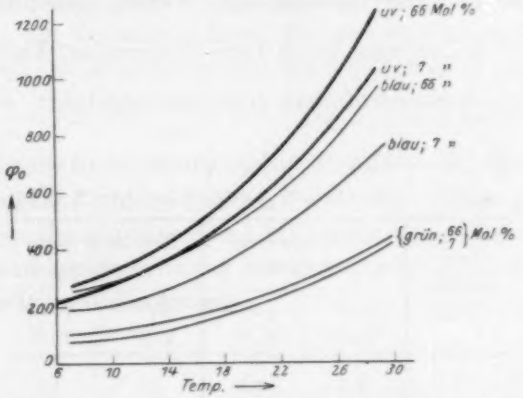

Fig. 3. Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge des Lichtes und der Temperatur.

Tabelle 5.

Temperaturkoeffizienten der Umlagerungsreaktion.

Farbe des Lichtes	Temperaturintervall	Molprozent M.-Ester	Temperaturkoeffizient	Molprozent M.-Ester	Temperaturkoeffizient
Blau	6—16	7·2	1·70	65·8	1·70
	12—22	7·2	1·95	65·8	1·95
	18—28	7·2	1·95	65·8	1·95
Grün	6—16	7·2	1·90	65·8	1·60
	12—22	7·2	2·30	65·8	2·00
	18—28	7·2	2·20	65·8	2·00
Ultraviolett	6—16	7·2	2·00	65·8	1·80
	12—22	7·2	2·00	65·8	2·00
	18—28	7·2	2·00	65·8	2·10

Den Temperaturkoeffizienten der *bl*-, *gr*- und *uv*-Versuche ist gemeinsam, dass sie bei höherer Temperatur grösser sind als bei niederer, in ähnlicher Weise wie bei dem Äthylester, bei dem der Anstieg des Temperaturkoeffizienten allerdings bedeutend steiler war als er hier bei dem Methylester gefunden wird. Untereinander sind die

Temperaturkoeffizienten der *bl*- und *uv*-Versuche beim Methylester bei allen Esterkonzentrationen sowohl in Grösse wie in Gang ähnlich. Hingegen weichen die Temperaturkoeffizienten der *gr*-Versuche in Grösse und Gang von denen der *bl*- und *uv*-Versuche ab. Die Werte der Temperaturkoeffizienten der *gr*-Versuche ändern sich mit der Esterkonzentration.

Die Quantenausbeute φ_0 ist von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes abhängig. Die nachstehende Tabelle gibt das Verhältnis $\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$ und $\frac{\varphi_0 uv}{\varphi_0 bl}$ bei verschiedenen Temperaturen an. Dabei sind grosse und kleine Esterkonzentrationen getrennt aufgeführt.

Tabelle 6. Verhältnis der Quantenausbeuten blau : grün : ultraviolett bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur ° C	7·2 Molprozent M.-Ester		65·8 Molprozent M.-Ester	
	$\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$	$\frac{\varphi_0 uv}{\varphi_0 bl}$	$\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$	$\frac{\varphi_0 uv}{\varphi_0 bl}$
6	2·5	1·2	2·3	1·1
12	2·4	1·3	2·4	1·1
18	2·1	1·4	2·4	1·2
24	1·9	1·4	2·4	1·2
30	1·8	1·5	2·3	—

Es zeigt sich, dass die Werte $\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$ und $\frac{\varphi_0 uv}{\varphi_0 bl}$ bei hoher Esterkonzentration sowie der Wert $\frac{\varphi_0 uv}{\varphi_0 bl}$ bei niederer Esterkonzentration leidlich konstant sind, während der Wert $\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$ bei niederer Esterkonzentration einen ausserordentlich starken Gang aufweist.

Die Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Umlagerung bei Verwendung verschiedenfarbigen Lichtes und die Abhängigkeit der Grösse des Temperaturkoeffizienten von der Esterkonzentration bei grünem Licht $\lambda = 557$ mμ, die theoretisch sehr unbefriedigend ist, lässt sich mit Hilfe der nachstehenden Annahme beseitigen. Es gelingt, durch Einführung des Ausdrucks $I_{wks}^{1/4} \cdot M^{-1/2}$, für dessen Erläuterung auf S. 224 und 226 verwiesen wird, zu zeigen, dass die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 für alle Wellenlängen eingestrahlten Lichtes die gleiche ist (Fig. 5), sofern die Wirksamkeit des Lichtes berücksichtigt wird. Da oberhalb der Wellenlängen 510·7 mμ

(siehe S. 231) nicht mehr jedes absorbierte Quant auch tatsächlich ein Brommolekül aufzuspalten vermag, wird nicht das eingestrahlte Licht, das gleich dem absorbierten Licht ist (die Bromkonzentration war bei allen Versuchen so gross, dass quantitative Lichtabsorption herrschte), in die Rechnung eingeführt; die eingestrahlte Lichtenergie wird vielmehr mit einem Faktor multipliziert, der aus den Versuchen mit konzentriertem Ester entnommen ist, bei denen eine Störung durch den Verdünnungseffekt noch nicht zu erwarten ist. Aus Tabelle 6 erhalten wir als Verhältniszahlen für die wirksame Absorption des Lichtes (wenn die Absorption des blauen Lichtes $\lambda = 436\ \mathrm{m}\mu = 1$ gesetzt ist) $\frac{bl}{gr} = 2{\cdot}3$ und $\frac{uv}{bl} = 1{\cdot}2$. Da I im Ausdruck $I^{1/4}_{\mathrm{wks}} \cdot M^{-1/2}$ energetisch, nicht in Anzahl Quanten gerechnet wird, muss beim Übergang von blauem Licht zu anderen Lichtfarben ferner noch die durch Änderung der Quantgrösse pro 1 HK veränderte Quantenanzahl eingerechnet werden; wir erhalten somit folgende Ausdrücke $I^{1/4}_{\mathrm{wks}} \cdot M^{-1/2}$ bei den einzelnen Wellenlängen:

$$\lambda = 436\ \mathrm{m}\mu\colon\ I^{1/4} \cdot M^{1/2},$$

$$\lambda = 557\ \mathrm{m}\mu\colon\ \left(I \cdot \frac{557}{436} \cdot 2{\cdot}3\right)^{1/4} \cdot M^{1/2},$$

$$\lambda = 365\ \mathrm{m}\mu\colon\ \left(I \cdot \frac{365}{436} \cdot \frac{1{\cdot}2}{436}\right)^{1/4} \cdot M^{1/2}.$$

In Fig. 4 sind die Werte φ_0 der bei verschiedenen Farben, Temperaturen und Esterkonzentrationen angestellten Versuche der Tabelle 2 in Abhängigkeit von den zugehörigen Werten $I^{1/4}_{\mathrm{wks}} \cdot M^{-1/2}$ aufgezeichnet. Die so entstehenden Kurvenstücke sind also Ausschnitte aus Verdünnungskurven, die bei verschiedenen Farben und Temperaturen gewonnen sind. Setzen wir bei irgendeinem beliebigen Abszissenwert das φ_0 des 7°-Versuches einer jeden Farbe für sich = 1 und tragen wir das Verhältnis $\frac{\varphi_{0(t°)}}{\varphi_{0(7°)}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur auf, so erhalten wir Fig. 5. Aus Fig. 5 erkennen wir, dass die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes unabhänig ist, sofern die Wirksamkeit jeder Lichtfarbe berücksichtigt wird. Der Gang des Temperaturkoeffizienten ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7.
Temperaturkoeffizienten der Umlagerungsreaktion.

Temperatur-intervall ° C	Temperatur-koeffizient
7—17	1·7
10—20	1·75
13—23	1·85
16—26	2·05
20—30	2·40

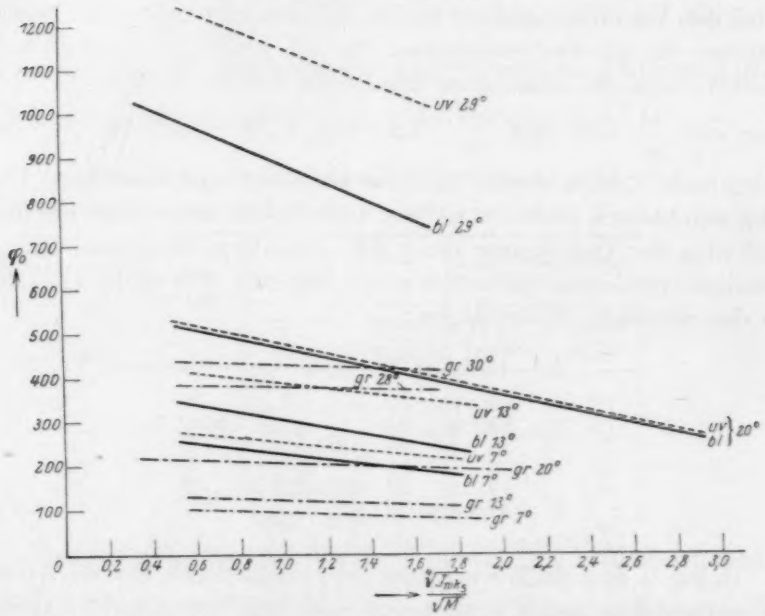

Fig. 4. Farb- und Temperaturabhängkeit der Umlagerungsreaktion.

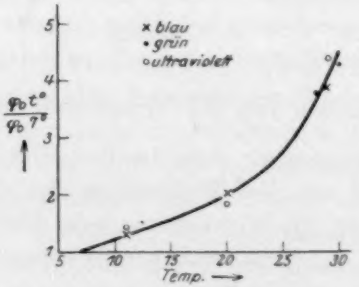

Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute (aus Fig. 4 abgeleitet).

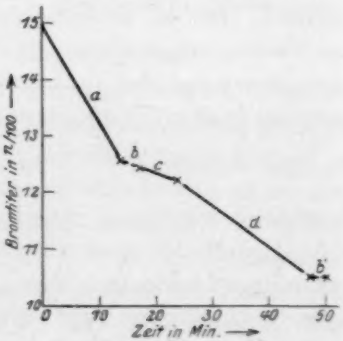

Fig. 6. Zeitlicher Verlauf der Bromanlagerung an Maleinester.

3. Die Addition von Brom an M.- und F.-Ester.

a) an M.-Ester.

Es stellt sich als unmöglich heraus, die Additionswerte beim M.-Ester reproduzierbar zu erhalten. Beim Belichten überlagert sich über die normale Dunkeladdition eine andere Reaktion, die der Bromanlagerung entgegen läuft. Aus Fig. 6 (Versuch 202) geht das deutlich hervor: *a* ist der geradlinige Abfall der Bromkonzentration, der sich aus Addition an Maleinester im Dunkeln und Bromverlust an Luft zusammensetzt; *b* bezeichnet eine 3 Minuten dauernde Belichtung, während der nicht, wie zu erwarten, mehr Brom pro Zeiteinheit verschwindet, sondern weniger als im Dunkeln. Dieser verminderte Bromverlust hält auch im Dunkeln noch einige Minuten an (*c*) und wächst dann wieder auf die normale Grösse (*d*). Dieser Versuch, der sich wiederholt reproduzieren liess, zeigt, dass unter gewissen Bedingungen neben der Addition von Brom eine Abspaltung von Brom herlaufen kann. Da es noch nicht gelungen ist, die Voraussetzungen, unter welchen diese Abspaltung eintritt, und ihre wechselnde Grösse unter Kontrolle zu bringen, führt weder eine schematische Anwendung der im Dunkelversuch ermittelten Korrektion, noch ein Weglassen jeglicher Dunkelkorrektion zu brauchbaren *a*-Werten.

b) an F.-Ester.

Fumarsäuredimethylester ist in CCl_4 sehr schlecht löslich. Die bei Zimmertemperatur erreichbare grösste Konzentration beträgt 1·1 Molproz. Die Versuche über Bromaddition an F.-Ester sind in Tabelle 8 aufgestellt. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

1. Der Verdünnungseffekt tritt auch bei der Quantenausbeute a von F.-Ester auf (Versuche 188 bis 195).

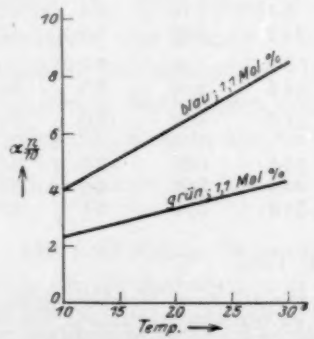

Fig. 7. Farb- und Temperaturabhängigkeit der Anlagerungsreaktion.

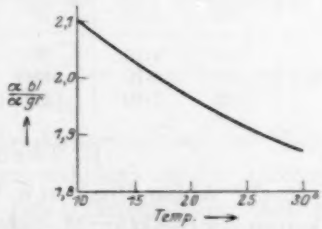

Fig. 8. Farb- und Temperaturabhängigkeit der Anlagerungsreaktion.

2. Die Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute a ist im Fall des F.-Esters ebenfalls[1]) vorhanden (Fig. 7 und 8). Der Temperaturkoeffizient beträgt für blaues und grünes Licht 1·6. Er ist also kleiner als der Temperaturkoeffizient der Umlagerung und ausserdem keinem Gang unterworfen. Das Ver-

[1]) Ebenso wie bei der Quantenausbeute der Umlagerung q.

hältnis $\frac{\alpha bl}{\alpha gr}$ ist in Fig. 8 angegeben. Es beträgt im Mittel $\frac{\alpha bl}{\alpha gr} = 2$ und bewegt sich so in den gleichen Zahlen wie das Verhältnis $\frac{\varphi bl}{\varphi gr}$.

3. Die Quantenausbeute α ist der Br_2-Konzentration direkt proportional. Dass $\alpha \sim [Br_2]$ sich aus zwei Reaktionsabhängigkeiten zusammensetzt, wird im theoretischen Teil, S. 234, ausgeführt werden (Fig. 9).

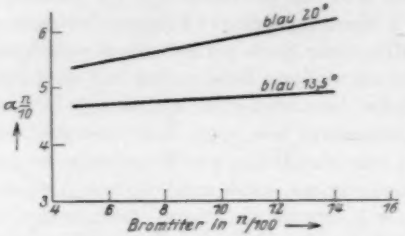

Fig. 9. Abhängigkeit der Anlagerungsreaktion von der Br_2-Konzentration.

Tabelle 8. Bromanlagerung an Fumarester.

Farbe des Lichtes	Versuchs-Nr.	Molprozent F.-Ester	$\frac{CCl_4}{\text{F.-Ester}}$	Temperatur ° C	$[Br_2]$ 0·10 norm.	Lichtintensität HK	α	$\alpha_{0\cdot1\text{ norm.}}$
Blau	188	0·22	443	13·7	5·1	3·15	1·0	2·0
	192	0·22	443	13·0	14·3	3·16	4·1	3·1
	187	1·10	89	13·7	5·1	3·14	2·4	4·7
	195	1·10	89	13·2	14·2	3·60	7·0	4·9
	182	1·10	89	19·5	5·2	4·08	2·8	5·4
	191	1·10	89	20·0	14·2	3·38	8·8	6·2
	198	1·10	89	30·0	14·0	3·26	12·0	8·6
Grün	196	1·10	89	13·1	14·5	6·05	3·7	2·5
	190	1·10	89	19·9	14·4	5·76	4·6	3·2
	199	1·10	89	29·5	14·0	5·39	6·1	4·3

C. Theoretischer Teil.

In der Abhandlung von WACHHOLTZ sind zwei Erklärungsmöglichkeiten der Reaktion M.-Ester $+ Br_2 + h\nu \rightarrow$ F.-Ester angegeben, von denen die schon in der Dissertation von BORINSKI angedeutete in sich Unwahrscheinlichkeiten enthält, während die andere der experimentellen Stütze entbehrt.

1. Energieabgabe in Bruchstücken des absorbierten Quants.

Bot diese Erklärung schon früher grosse Schwierigkeiten, die vor allem in der Annahme der nahezu beliebig kleinen Unterteilung der Energie des energiereichen Brommoleküls bestanden, so ist sie durch

das neue experimentelle Material, das die Methylesterversuche beibrachten, noch unwahrscheinlicher geworden. Da beim Methylester die Quantenausbeute von der Esterkonzentration abhängig ist, müsste zur Erklärung dieser Abhängigkeit dem energiereichen Brommolekül neben der Unterteilung der Energie eine von der Esterkonzentration abhängige Lebensdauer zugeschrieben werden, oder es wäre zu fordern, dass zwei energiereiche Brommoleküle beim Zusammenstoss ihre Energie verlieren. Da somit die Versuche mit dem Methylester diese Erklärungsmöglichkeit nicht nur nicht stützen, sondern noch zu deren weiterer Komplizierung zwingen, wird sie endgültig verlassen.

2. Unerregte Bromatome als Urheber der Umlagerung.

Für diese Erklärungsmöglichkeit konnte WACHHOLTZ experimentelle Stützen nicht angeben. Die Analogie der Maleinesterumlagerung zu anderen, von BODENSTEIN und LÜTKEMEYER, BERTHOUD u. a. untersuchten photochemischen Reaktionen, bei denen Bromatome wirksam sind, legte die Untersuchung dieser Reaktionsmöglichkeit auch für den Fall des Maleinesters nahe; die Rechnung zeigte, dass die beim Auftreten von Bromatomen zu fordernde Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Lichtintensität und der Esterkonzentration verdeckt werden kann durch die Wirkung einer Reaktion, die weit schneller die Bromatome vernichtet, als es die Rekombination der Bromatome tun könnte. Das Schema dieses Reaktionsmechanismus ist auf S. 206 angegeben. Im nachstehenden soll versucht werden, die mit dem Methylester angestellten Versuche vom Standpunkt der Bromatomhypothese aus zu erklären.

a) Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Esterkonzentration (Verdünnungseffekt).

Die auffälligste Beobachtung bei der Untersuchung des Methylesters, die die Annahme von Bromatomen nahelegt, ist die Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der M.-Esterkonzentration. Die Teilreaktionen, die sich während der Belichtung abspielen können, sind:

I. $Br_2 + h\nu \rightarrow 2\,Br$,
II. $M + Br \rightarrow F + Br$ (über Zwischenverbindung),
III. $M + Br \rightarrow MBr$ (Radikal),
IV. $Br + Br \rightarrow Br_2$,
V. $MBr + Br \rightarrow MBr_2$ (Dibrombernsteinester),
VI. $MBr + MBr \rightarrow MBr_2 + M$ oder $2\,M + Br_2$,
VII. $MBr + Br_2 \rightarrow MBr_2 + Br$.

Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass Zwischenverbindung und Radikal MBr im gleichen Sinn wie bei WACHHOLTZ gebraucht sind. Die Zwischenverbindung ist das äusserst kurzlebige unbeständige Reaktionsprodukt zwischen M und Br, das der Umlagerung vorangeht. MBr hingegen ist ein relativ langlebiges beständiges Reaktionsprodukt zwischen M und Br, das sehr viel seltener gebildet wird als die Zwischenverbindung (und zwar um den Faktor $\frac{\varphi}{2}$ seltener); da es so langlebig ist, dass es immer Zeit hat, mit Br oder MBr zusammenzustossen und unter endgültiger Brombindung zu reagieren, bedeutet die Bildung des Radikals MBr die Ausserkurssetzung des Bromatoms.

Je nach dem Grad der Verdünnung des Esters wechseln die Reaktionen I bis VII das Verhältnis ihrer Häufigkeit zueinander und zwar so, dass, je verdünnter der Ester wird, desto häufiger sich wirksame Zusammenstösse nach IV und V auf einen Zusammenstoss nach II ergeben; d. h. also: je mehr die Lösung am M.-Ester verarmt bei gleichbleibender Bromatomkonzentration, desto geringer wird die Wahrscheinlichkeit für die Vernichtung des Bromatoms als Radikal MBr; vielmehr wird es, ehe es zur MBr-Bildung kommt, durch Reaktion mit einem anderen Br-Atom oder einem MBr für die Umlagerung ausser Kurs gesetzt: mit wachsender Verdünnung des M.-Esters sinkt die Quantenausbeute.

Es ergibt sich nunmehr die Aufgabe, zu versuchen, ob das allmähliche Überwiegen der Bromatomvernichtungsreaktionen IV und V über die Umlagerungsreaktion II bei fortschreitender Verdünnung sich rechnerisch erfassen lässt. Es sind vier verschiedene Fälle für den Ansatz der Rechnung zu unterscheiden.

1. Die Radikale vernichten sich gegenseitig: MBr—MBr-Stösse. Der Abfall der Quantenausbeute φ_0 kommt durch Rekombination der Bromatome zustande.

2. Die Radikale werden durch Bromatome vernichtet: MBr—Br-Stösse. Der Abfall der Quantenausbeute φ_0 kommt durch Rekombination der Bromatome zustande.

3. Die Radikale vernichten sich gegenseitig: MBr—MBr-Stösse. Der Abfall der Quantenausbeute φ_0 kommt durch MBr—Br-Stösse zustande.

4. Die Reaktionen 1 bis 3 laufen nebeneinander her.

Es werde mit φ_{00} die Quantenausbeute bezeichnet, die dadurch entsteht, dass unmerklich wenig Bromatome der Umlagerung durch Rekombination oder Addition an ein Radikal MBr entzogen werden; ferner bedeute $\Delta\varphi$ die Differenz $\varphi_{00}-\varphi_{01}$, wobei zu φ_{01} die Esterkonzentration M_1 gehört. Es verhält sich nun die Abnahme der Quantenausbeute $\Delta\varphi$ zur grösstmöglichen Quantenausbeute φ_{00} wie die Anzahl der unnütz verloren gehenden Bromatome zur Anzahl der überhaupt entstehenden Bromatome. Für Fall 1 gilt also

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi_{00}} = \frac{k_1 \cdot [Br]^2}{k_0 \cdot I}. \tag{a}$$

In dieser Gleichung ist der Zähler $\Delta\varphi = \varphi_{00}-\varphi_{01}$ direkt proportional dem Verlust der Bromatome, d. h. direkt proportional $[Br]^2$, während der Nenner φ_{00} die denkbar grösste Umlagerungszahl pro Quant darstellt, d. h. proportional der absorbierten Lichtmenge I ist. In der Gleichung (a) ist $[Br]$ durch bekannte Werte zu ersetzen: das System befindet sich während der Belichtung in Gleichgewicht, es gilt also

$$+\frac{dBr}{dt} = k_0 I = -\frac{dBr}{dt} = k_2 \cdot [M] \cdot [Br] + k_1 \cdot [Br]^2.$$

In diesem Ausdruck kann das Glied $k_1 \cdot [Br]^2$ vernachlässigt werden, da die Rekombination der Bromatome im Vergleich zur Radikalbildung selten eintritt. Es ist also

$$[Br] = k \cdot \frac{I}{[M]}. \tag{b}$$

Gleichung (b) in Gleichung (a) eingesetzt gibt

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi_{00}} = \frac{K \cdot I}{[M]}. \tag{c}$$

Die Anwendung der Formel (c) auf das experimentell gewonnene Material liefert für das Verhältnis $\frac{\Delta\varphi}{\varphi_{00}}$-Werte, die von den aus den Versuchen selbst erhaltenen Werten $\frac{\Delta\varphi}{\varphi_{00}}$ völlig abweichen[1]). Die Reaktion verläuft demnach nicht nach Fall 1.

Für die Reaktion nach Fall 2 gilt die gleiche Formel wie für die nach Fall 1, da der φ_0-Verlust ebenfalls durch Rekombination zustande kommen soll. Auch diese Reaktionsmöglichkeit ist somit nicht erfüllt.

[1]) Die Abweichungen werden auch nicht kleiner, wenn man den „Lichtkonzentrationsabfall" im Trog berücksichtigt.

Bei Fall 3 kommt der φ_0-Verlust durch MBr—Br-Stösse zustande. Es ergibt sich die Formel

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi_{00}} = \frac{k_3 \cdot [MBr] \cdot [Br]}{k_0 \cdot I}; \tag{d}$$

die unbekannte $[MBr]$-Konzentration muss durch bekannte Grössen ausgedrückt werden; zur Vereinfachung der Rechnung wird angenommen, dass $[MBr] \gg [Br]$ sein soll; diese Annahme wird wahrscheinlich gemacht dadurch, dass — gleiche Wahrscheinlichkeit der Stosswirksamkeit einerseits zwischen MBr—Br und andererseits zwischen Br—Br vorausgesetzt — die MBr—Br-Stösse gegenüber den MBr—MBr-Stössen ein Korrektionsglied darstellen, während die Br—Br-Stösse voraussichtlich ein Korrektionsglied zweiten Grades ausmachen (andernfalls würde Fall 1 und 2 zutreffen). Unter dieser Annahme $[MBr] \gg [Br]$ lässt sich $[MBr]$ folgendermassen berechnen:

$$+\frac{dBr}{dt} = k_0 \cdot I,$$

$$-\frac{dBr}{dt} = k_2 \cdot [M] \cdot [Br],$$

$$+\frac{dMBr}{dt} = k_2 \cdot [M] \cdot [Br],$$

$$-\frac{dMBr}{dt} = k_4 \cdot [MBr]^2,$$

$$k_4 \cdot [MBr]^2 = k_0 \cdot I; \quad [MBr] = k'' \cdot \sqrt{I};$$

diesen Ausdruck und die Gleichung $[Br] = \frac{k' \cdot I}{[M]}$ in die Gleichung (d) eingesetzt, gibt

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi_{00}} = \frac{K \cdot \sqrt{I}}{[M]}. \tag{e}$$

Die so errechneten Werte $\frac{\Delta\varphi}{\varphi_{00}}$ weichen von den experimentell erhaltenen Werten $\frac{\Delta\varphi}{\varphi_{00}}$ ab, doch ist die Übereinstimmung bedeutend besser als in den ersten beiden Fällen. In Gleichung (e) ist wie in Gleichung (c) der Abfall der „Lichtkonzentration" im Trog vernachlässigt, da seine Berücksichtigung nur zu schlechteren Resultaten führt. Diese Vernachlässigung lässt sich auch begründen: wenn die Lebensdauer der Radikale so gross ist, dass die an verschiedenen Trogstellen verschiedene MBr-Konzentration durch Rühren ausgeglichen werden kann, gilt nur mehr $[MBr] \sim \sqrt{I}$, da das Auftreten des Lichtabfalls

im Trog bedeutungslos wird. Die weitaus besten Resultate erhielten wir, wenn wir von dem Ausdruck $\frac{\sqrt{I}}{[M]}$ die Wurzel nehmen, so dass die Gleichung nun heisst

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi_{00}} = \frac{K \cdot I^{1/4}}{[M]^{1/2}}. \qquad \text{(f)}$$

Wir vermögen diesen Ausdruck nicht zu erklären. Die Erwartung, dass $[M]^{1/2}$ sich durch ein vorgelagertes Gleichgewicht $2M \rightarrow M_2$ deuten liesse erfüllte sich nicht: eine Molekulargewichtsbestimmung von M.-Ester in CCl_4 ergab das einfache Molekulargewicht. In Tabelle 9 ist eine Reihe von Versuchen zusammengestellt, an denen die Konstante der Gleichung (f) geprüft wurde. Gleichung (f) liefert eine Konstante, die dieselbe bleibt:

1. bei verschiedenen durch φ_0 unterschiedenen Esterpräparaten,
2. beim Übergang von einer Lichtfarbe zur anderen (I muss als I_{wks} eingerechnet werden),
3. bei Änderung der Esterkonzentration (Variation von 80 bis 1·7 Molproz.),
4. bei Änderung der Lichtintensität (im Verhältnis bis 1 : 10).

Nicht erfasst wird von der Gleichung extreme Änderung der Brommolekülkonzentration. So ist bei Versuch 143 die Konstante $=0{\cdot}340$ statt etwa 0·230. Bei diesem Versuch wurde eine etwa 15mal konzentriertere Br_2-Lösung angewendet als bei den übrigen Versuchen. Beim Aufschreiben der Gleichung (f) in folgender Form $K = \frac{\Delta\varphi \cdot [M]^{1/2}}{\varphi_{00} \cdot I^{1/4}}$ erkennt man: bei Versuchen, bei denen $[M]$, I und φ_{00} die gleichen blieben, kann eine Änderung der Konstante nur durch eine Änderung von $\Delta\varphi$ bedingt sein; $\Delta\varphi$ bedeutet aber die Anzahl Bromatome, die für die Umlagerung nutzlos zugrunde gehen. Ein Wachsen der Konstante besagt also eine Zunahme der MBr—Br-Stösse oder der Br-Rekombination. Dass wahrscheinlich die Bromatomrekombination bereits in den Vordergrund tritt, geht aus Tabelle 4 hervor. Bei hoher Esterkonzentration hat die Br_2-Konzentrationsänderung viel weniger Einfluss auf φ_0 als bei niederer Esterkonzentration. Da aber die MBr-Konzentration unabhängig ist von der M-Konzentration, die Wahrscheinlichkeit der MBr—Br-Stösse zu den M—Br-Stössen aber unabhängig ist von der Br-Konzentration, bewirken offenbar die Br—Br-Stösse den Verlust von φ_0 bei Erhöhung der Br_2-Konzentration. Ist nun die M-Konzentration klein und die ihr umgekehrt proportio-

nale Br-Konzentration gross, so muss die Häufigkeit der Br—Br-Stösse in den Vordergrund treten; d. h. bei kleiner M-Konzentration ist der prozentuale Verlust von φ_0 grösser als bei grosser M-Konzentration bei gleicher Br_2-Konzentrationsänderung.

Tabelle 9. Werte für die Konstante $K = \frac{\Delta\varphi \cdot [M]^{1/2}}{\varphi_{00} \cdot I^{1/4}}$.

Farbe des Lichtes	Ester Nr.	Versuchs-Nr.	Molprozent M.-Ester	$[Br_2]$ 0·01 norm	Lichtintensität HK	Konstante K
Blau	VI $\varphi_{00} = 570$	171	1·9	15·2	3·52	0·176
		167	7·2	6·9	3·96	0·189
		169	7·2	13·9	3·59	0·171
		178	7·2	13·8	0·53	0·193
		170	48·0	13·2	3·91	0·139
		175	79·5	14·9	3·61	0·141
	VII $\varphi_{00} = 490$	163	1·7	29·5	3·96	0·167
		162	1·7	29·5	0·45	0·203
		161	1·7	3·7	0·47	0·222
		160	1·7	3·7	4·3	0·151
		159	4·6	36·4	3·8	0·185
		158	4·6	36·4	0·45	0·190
		156	4·6	4·7	3·9	0·155
		157	4·6	4·7	0·48	0·206
		154	7·2	4·1	3·9	0·160
		155	7·2	4·1	0·78	0·149
		143	79·5	69	3·70	0·340
		145	79·5	69	0·36	0·304
		142	79·5	8·1	3·96	0·272
		144	79·5	8·1	0·40	0·200
		146	79·5	4·1	3·40	0·271
		147	79·5	4·1	0·64	0·284
		150	79·5	4·1	5·00	0·234
		151	79·5	4·1	0·46	0·205
Ultraviolett	VI $\varphi_{00} = 570$	179	7·2	13·9	3·12	0·153
		181	43·6	15·1	2·80	0·179
Grün	VI $\varphi_{00} = 250$	176	7·2	13·8	1·70	0·278
		168	7·2	12·8	6·75	0·181
		173	48·1	13·9	6·52	0·158
		177	48·1	13·5	1·64	0·155
		174	79·5	14·8	6·68	0·262
		172	79·5	78·8	0·88	0·436

b) Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Br_2-Konzentration.

Die Quantenausbeute φ_0 wird durch die Br_2-Konzentration beeinflusst und zwar wird φ_0 grösser mit steigender Br_2-Konzentration (siehe S. 216). Diese Abhängigkeit lässt sich erklären durch die Annahme, dass das Radikal MBr mit Br_2 reagiert und zwar so, dass Br durch Br_2 wieder in Freiheit gesetzt wird und weiterhin zur Um-

lagerung beiträgt: $MBr + Br_2 \rightarrow MBr_2 + Br$. Diese Erklärung ist gestützt durch die Arbeiten von BERTHOUD[1]). BERTHOUD untersucht die Addition von Brom an Zimtsäure und Stilben im Licht und findet, dass sich etwa 20mal die Reaktion $ABr + Br_2 \rightarrow ABr_2 + Br$ abspielt, bis Br durch ABr—ABr-Stoss vernichtet wird. Das Zwischenprodukt ABr von BERTHOUD entspricht unserem Radikal MBr.

Da eine Erhöhung der Brommolekülkonzentration gleichbedeutend ist mit einer Erhöhung der Lichtintensität, wäre von vornherein zu erwarten, dass Erhöhung der Br_2-Konzentration eine Verminderung von φ_0 bedingt. Dass dies nicht eintritt, liegt daran, dass:

1. es möglich ist, die Radikale MBr durcheinander zu rühren, und
2. diese sekundär entstandenen Bromatome, trotz der Erhöhung der Bromatomkonzentration durch sie, einen Verlust von φ_0 nicht bedingen, da zur Erzeugung keine Lichtquanten benötigt wurden.

c) Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Lichtintensität.

Eine ebenso beträchtliche Stütze für die Erklärung des Reaktionsmechanismus der Maleinesterumlagerung wie die Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Br_2-Konzentration ist die nun zu behandelnde Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Lichtintensität. Stellen wir uns vor, wir hätten in unserem Reaktionsgemisch ein einziges Bromatom und sehr viele Estermoleküle. Die Quantenausbeute wäre für diesen Fall beliebig nahe dem Wert Unendlich, da keine Vernichtungsmöglichkeit für das Bromatom gegeben ist. (MBr besitzt nur eine gewisse Lebensdauer, trifft es während derselben auf kein anderes MBr oder ein Bromatom, so wird es das Br nicht stabilisieren können und das Radikal wird in M oder F und Br zerfallen müssen). Auch den anderen extremen Versuch können wir in Gedanken anstellen: wenn die Bromatomkonzentration unvergleichlich viel grösser ist als die Esterkonzentration, kann φ sich beliebig dem Wert 0 nähern. Da die Lichtintensität die Bromatomkonzentration bestimmt, müssen wir durch Verkleinern der Lichtintensität die Quantenausbeute erhöhen können. Es ist zu erwarten, dass eine gewisse Änderung der Lichtintensität $\frac{L_1}{L_2}$ $(L_1 > L_2)$ einmal bei hoher Esterkonzentration c_1 und einmal bei niederer Esterkonzentration c_2 ausgeführt, nicht jedesmal den gleichen prozentualen Zuwachs von φ_0 bewirkt: es wird vielmehr die Quantenausbeute bei der niederen Esterkonzentration c_2 stärker

[1]) Z. physikal. Chem. **120**, 174. 1926.

auf die Änderung der Lichtintensität ansprechen. Durch geeignete Wahl von L_1 und c_2 können wir erreichen, dass, so gut wie alle entstandenen Bromatome sich rekombinieren, ohne zuvor Umlagerung bewirkt zu haben: die Quantenausbeute ist beliebig klein. Senken wir die Lichtintensität nun auf den Wert L_2, so steigt die pro Bromatom umgelagerte Anzahl Estermoleküle und damit die Quantenausbeute. Wird die hohe Esterkonzentration c_1 dagegen so gross gewählt, dass bei L_1 praktisch keine Rekombination der Bromatome oder Bromatomvernichtung durch Addition an MBr eintritt, so wird das Verkleinern der Lichtintensität auf L_2 keinen Zuwachs für φ_0 erbringen, da ja schon bei L_1 keine Bromatome der Umlagerung verloren gehen. Die in Tabelle 3 zusammengestellten Versuche weisen nicht diese extremen Verhältnisse auf; die Richtung des Zuwachses von φ_0 beim Senken der Lichtintensität ist jedoch in dem oben auseinandergesetzten Sinn deutlich erkennbar: bei kleiner Esterkonzentration ändert sich φ_0 mehr als bei grosser Esterkonzentration, wenn die Lichtintensität jedesmal im gleichen Verhältnis variiert wird.

d) Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes und von der Temperatur.

Die Ergebnisse der Untersuchung dieser Abhängigkeiten sind auf S. 217 bis 220 dargestellt. Es bleibt hier zu diskutieren, welche Vorstellungen geeignet sind, die Farben- und Temperaturabhängigkeiten zu erklären. Aus Fig. 4 geht hervor, dass $\varphi_0 bl$ und $\varphi_0 uv$ zusammenfallen bei allen Temperaturen zwischen 7° und 30° C. Aus Tabelle 6 (S. 218), Spalte 65·8 Molproz., geht hervor, dass das Verhältnis $\frac{\varphi_0 uv}{\varphi_0 bl}$ etwa 1·2 ist; d. h. die wirksame Absorption des Lichtes ist um den Faktor 1·2 bei $\lambda = 365$ mμ grösser als bei $\lambda = 436$ mμ; diese Erhöhung der wirksamen Absorption wird aber eben kompensiert durch die Verringerung der Anzahl eingestrahlter Quanten pro 1 HK, die im Verhältnis $\frac{436}{365}$ erfolgt. Die wirksame Absorption des Lichtes der Wellenlänge $\lambda = 557$ mμ ist nach Tabelle 6 nur der 2·3. Teil der Blauabsorption; wegen der vergrösserten Anzahl Qanten pro 1 HK ist ausserdem noch mit $\frac{557}{436}$ zu multiplizieren. Das Verhältnis der wirksamen Absorption des Lichtes durch Brom in Tetrachlorkohlenstoff ist also

$$uv = 2{\cdot}76 \qquad bl = 2{\cdot}3 \qquad gr = 1$$

(während das Verhältnis $\frac{\varphi_0 uv}{\varphi_0 bl}$ beibehalten bleibt, wenn die Esterkonzentration gesenkt wird, ändert sich das Verhältnis $\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$ in diesem Fall beträchtlich). Dass die Verschiedenheiten der Quantenausbeuten bei den untersuchten Wellenlängen eingestrahlten Lichtes tatsächlich nur durch die Verschiedenheit der wirksamen Absorption des Lichtes bedingt ist, geht aus der Fig. 5 hervor, die aus Fig. 4 abgeleitet ist. In Fig. 5 sind in der Abszisse Temperaturen zwischen 7° und 30°, in der Ordinate die Verhältniszahlen $\frac{\varphi_{0t}}{\varphi_{07°}}$ und zwar ist für jede Farbe für sich der Wert φ_0 des 7°-Versuches = 1 gesetzt. Wir erkennen aus Fig. 5, dass bei allen drei untersuchten Farben die Umlagerung den gleichen Gang des Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur aufweist. Diese Übereinstimmung ist selbstverständlich, wenn wir annehmen, dass die Folgereaktionen nach der Aufspaltung des Brommoleküls in allen Fällen die gleichen sind; es ist höchst unwahrscheinlich, dass verschiedene Sekundärprozesse im ganzen nicht nur den gleichen Temperaturkoeffizienten, sondern auch den gleichen Gang des Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur aufweisen. Wir verlegen also die Verschiedenheit der Quantenausbeute bei verschiedenen Wellenlängen eingestrahlten Lichtes in die für jede Wellenlänge verschiedene Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des Primäreffekts, d. h. die Aufspaltung der Brommoleküle in Bromatome, während wir die Gleichheit des Temperaturkoeffizienten der Umlagerung dem bei allen Wellenlängen eingestrahlten Lichtes gleichen Ablauf der Sekundärreaktionen, d. h. der Zwischenverbindungs- und Radikalbildung und der Radikal- und Bromatomvernichtung, zuschreiben.

α) Primäreffekt und Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. — Schwarmbildung.

Nach Franck[1]) genügt die Energie eines Quants von $\lambda = 510{\cdot}7$ mμ, um ein Brommolekül in seine Atome aufzuspalten. Licht von der Wellenlänge $\lambda = 436$ mμ und $\lambda = 365$ mμ müsste also den gleichen Wirkungsgrad besitzen. Dies ist nicht der Fall: Licht von der Wellenlänge $\lambda = 365$ mμ ist um den Faktor 1·2 wirksamer als blaues Licht $\lambda = 436$ mμ. Überschreitet λ den Wert 510 mμ, so ist zur Aufspaltung des Br_2-Moleküls ausserdem ein günstiger thermischer Stoss notwendig. Nun

[1]) Z. physikal. Chem. **120**, 144. 1926.

beobachten wir in Tabelle 5 die auffallende Tatsache, dass die Werte $\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$ 65·8 Molproz. temperaturunabhängig, die Werte $\frac{\varphi_0 bl}{\varphi_0 gr}$ 7·2 Molproz. aber temperaturabhängig sind, und ferner, dass der der Theorie nach unzulässige Faktor 1·2 bei den Werten $\frac{\varphi_0 uv}{\varphi_0 bl}$ vorhanden ist. Es liegt nahe, zu vermuten, dass sich das Brom in unserem Reaktionsgemisch nicht wie eine reine Bromlösung in einem indifferenten Lösungsmittel verhält, sondern durch eine der Gemischkomponenten beeinflusst wird.

Dazu berechtigt uns zunächst ein schon von WACHHOLTZ ausgeführter Versuch: setzen wir zu einer Jod-CCl_4-Lösung einige Tropfen Maleinester, so ändert sich die violette Farbe der Jodlösung nach rot. Da der entsprechende Handversuch mit Brom nicht ausführbar ist, untersuchten wir im Spektralphotometer nach KÖNIG-MARTENS die Abhängigkeit der Extinktion des Lichtes durch Brom von der Beimischung von Methylester und diese Abhängigkeit von der Temperatur. Die Messungen wurden bei Licht von der Wellenlänge $\lambda = 546$ mμ ausgeführt. In Tabelle 10 sind einige der Versuche zusammengestellt; als Mass der Extinktionsänderung ist direkt die Differenz der abgelesenen Drehung von der Nullstellung in Grad angegeben, da innerhalb der kleinen Drehungsänderungen, die in Frage kommen, die Drehungsänderungen den Bromtiteränderungen proportional sind. Aus I (ohne Ester) sehen wir, dass die Extinktion in der reinen CCl_4-Bromlösung durch die Temperatur nicht beeinflusst wird. Wird M.-Ester zugesetzt, II, bei gleicherhaltenem Bromtiter, so wird die Extinktion kleiner, die Lösung verarmt gewissermassen an Brom. 10 Volumprozent M.-Ester entziehen bei 12° sozusagen 30 % des Broms der Mitwirkung an der Extinktion des Lichtes. Wird die Temperatur auf 30° erhöht, so sind nur noch 16 % des Broms der Mitwirkung bei der Extinktion des Lichtes entzogen. Aus diesen mehr qualitativen Versuchen erkennen wir; es tritt zwischen Brom und Ester eine Wirkung aufeinander auf, die sich in einer Deformation des Brommoleküls äussert. Der Grad dieser Wirkung ist temperaturabhängig und zwar so,, dass bei Erhöhung der Temperatur die Wechselwirkung zwischen Brom und Ester abnimmt.

Tabelle 10. Änderung der Extinktion einer Bromlösung bei Zugabe von Maleinsäuredimethylester.

I ohne Ester			II mit 10 Volumprozent M.-Ester				
$[Br_2]$ 0·01 norm.	Temperatur ° C	Drehung D	$[Br_2]$ 0·01 norm.	Temperatur ° C	Drehung D	Br-Titer mit gleicher Drehung ohne Ester	Scheinbarer Br_2-Verlust in Proz.
5·6	13·5	24·4	5·7	12·0	17·3	4·0	30
5·3	33·5	24·0	5·3	38·0	19·2	4·5	16
5·3	25·0	23·9	4·9	28·0	17·4	4·1	18
7·0	19·0	27·2					

In Anlehnung an die geläufigen Vorstellungen über Solvatation erklären wir diese Erscheinung mit der Annahme, dass in dem Reaktionsgemisch CCl_4—M.-Ester—Brom Schwarmbildung zwischen Ester und Brom auftritt. Es erhebt sich die Frage: erfolgt die wirksame Absorption des Lichtes vorwiegend durch die an der Schwarmbildung beteiligten oder durch die daran unbeteiligten Brommoleküle? Auf Grund der Versuche im grünen Licht müssen wir schliessen, dass die an der Schwarmbildung nicht beteiligten Brommoleküle für die wirksame Absorption des Lichtes in erster Linie verantwortlich sind. Es weist nämlich das Verhältnis $\frac{\varphi_0\, bl}{\varphi_0\, gr}$ bei 65·8 Molproz. M.-Ester keine Abhängigkeit von der Temperatur auf: wir schliessen daraus, dass bei 6° und 30° die Schwarmbildung praktisch die gleiche ist, d. h. es ist soviel Ester vorhanden, dass alles Brom an der Schwarmbildung beteiligt ist. Hingegen fällt das Verhältnis $\frac{\varphi_0\, bl}{\varphi_0\, gr}$ bei 7·2 Molproz. Ester mit steigender Temperatur, d. h. die Quantenausbeute im grünen Licht steigt rascher mit der Temperatur als die Quantenausbeute im blauen Licht. Da bei dieser geringen Esterkonzentration mit steigender Temperatur immer weniger Brom an der Schwarmbildung beteiligt ist (siehe Tabelle 10), ist zu schliessen, dass die bei grünem Licht rascher als bei blauem Licht steigende Quantenausbeute auf die wirksamere Absorption des grünen Lichtes durch das nicht an der Schwarmbildung beteiligte Brom zu schieben ist. Es ist dabei vorauszusetzen, und die Vergleichung der Verhältnisse $\frac{\varphi_0\, uv}{\varphi_0\, bl}$ bei hohen und niederen M.-Esterkonzentrationen geben dazu das Recht, dass beim Einstrahlen von Quanten, die an sich energiereich genug sind, um Brommoleküle zum Zerfall in Atome zu bringen, eine Beeinflussung der Quantenausbeute durch die Schwarmbildung sehr viel schwächer als bei energieärmeren Quanten stattfindet. Bevor dem Phänomen der Schwarmbildung nicht eine eingehende Untersuchung gewidmet wird, bringt diese Erscheinung in quantitative Betrachtungen einen beträchtlichen Unsicherheitsfaktor.

β) Temperaturabhängigkeit der Folgereaktionen.

Die Quantenausbeute φ_0 ist um so grösser, je öfter jedes Bromatom die Zwischenverbindung mit M.-Ester eingeht, bevor es vernichtet wird. Es steht frei, der grösseren Bereitschaft des Esters die

Zwischenverbindung einzugehen, oder der geringeren Bereitschaft des Esters das Radikal zu stabilisieren, die Erhöhung der Quantenausbeute mit steigender Temperatur zuzuschreiben.

4. Die Addition von Brom an M.-Ester und F.-Ester.

a) an M.-Ester.

Die Maleinsäurediäthylesterversuche legten für den Mechanismus der Bromaddition folgende Vorstellung nahe: trifft die Zwischenverbindung während der kurzen Umwandlungszeit auf ein Br_2-Molekül, so entsteht Dibrombernsteinsäureester. Auf solche Weise geht das Estermolekül der Umlagerung und damit dem Teilhaben am Wert der Quantenausbeute φ_0 verloren. Es ist aber zu fordern dass bei festgelegter Temperatur die Summe der Quantenausbeuten der Umlagerung φ_0 und der Addition $\alpha_{0\text{-}1\,\text{norm.}}$ konstant ist. WACHHOLTZ konnte dies zwar wahrscheinlich machen, aber nicht exakt nachweisen, da die Versuchsfehler, mit denen φ_0 behaftet ist, annähernd von der prozentualen Grösse des Wertes $\alpha_{0\text{-}1\,\text{norm.}}$ sind. Die Untersuchung der Addition von Brom an den Methylester führte zu einem völligen Misserfolg; die unter unkontrollierbaren Bedingungen verlaufenden Nebenreaktionen, die unter Umständen sogar zu einer Bromabspaltung führen können, verdecken die Bromaddition so nachdrücklich, dass irgendwelche Gesetzmässigkeiten der Bromaddition an Maleinsäuremethylester nicht zu erkennen sind.

b) an F.-Ester.

Die Versuche über Bromaddition an F.-Ester liefern hingegen reproduzierbare Ergebnisse (siehe S. 221). Theoretisch von Interesse ist, dass der Temperaturkoeffizient der Anlagerung $\alpha_{0\text{-}1\,\text{norm.}}$ zwischen 10° und 30° C den konstanten Wert 1·6 aufweist, während das Verhältnis $\frac{\alpha_{0\text{-}1\,\text{norm.}}\,bl}{\alpha_{0\text{-}1\,\text{norm.}}\,gr}$ zwischen 10° und 30° C vom Wert 2·1 bis 1·9 sinkt. Für das raschere Steigen der Quantenausbeute $\alpha_{0\text{-}1\,\text{norm.}}$ bei steigender Temperatur im grünen Licht als der im blauen Licht ist wie bei der Umlagerung die Schwarmbildung die Erklärung: mit abnehmender Schwarmbildung nimmt die Wirksamkeit der Absorption des Lichtes zu und das um so mehr, je energieärmer die eingestrahlten Quanten sind. Der Temperaturkoeffizient der Anlagerung, 1·6, wird auch hier der bei steigender Temperatur relativ grösser werdenden Bereitwilligkeit des Esters zur Zwischenverbindungsbildung zugeschrieben. Dass das gleiche Radikal

entsteht, ob die Reaktion mit M.-Ester oder mit F.-Ester ausgeführt wird, ist daraus zu schliessen, dass bei beiden Reaktionen in gleicher Weise die Quantenausbeute doppelt abhängig ist von der Br_2-Konzentration: 1. wegen der Zusammenstösse der Zwischenverbindung mit Br_2, 2. wegen der Zusammenstösse des Radikals mit Br_2.

Zu 1. Aus der Vorstellung, dass die Zwischenverbindung beim Zusammenstoss mit einem Br_2-Molekül unter Freigabe des Bromatoms das Br_2-Molekül addiert unter Dibrombernsteinsäureesterbildung führt zu der experimentell bestätigten Beziehung $\alpha \sim [Br_2]$. Die Bedingung $\alpha \sim [Br_2]$ ist jedoch nicht streng erfüllt, vielmehr wächst α etwas schneller aus Gründen der unter 2. behandelten Reaktion.

Zu 2. Die durch Zusammenstoss eines Radikals MBr mit einem Br_2-Molekül hervorgerufene Erhöhung der Bromatomkonzentration (S. 223, Reaktion VII) und damit Erhöhung von α lässt sich am besten beim Vergleichen der auf die Bromkonzentration 0·1 norm. reduzierten $\alpha_{0\cdot1\,\text{norm.}}$-Werte (S. 222) erfassen. Es ergibt sich für $\alpha_{0\cdot1\,\text{norm.}}$ ein Zuwachs von 0·5 % pro ein 0·01 norm. Br_2, ein Betrag, der dem prozentischen Zuwachs der Quantenausbeute φ_0 (pro ein 0·01 norm. Br_2 0·3 %) so gut entspricht, dass aus dem gleichen Wirkungsgrad der MBr—Br-Stösse auf die theoretisch geforderte Gleichheit der Radikale bei M.-Ester und F.-Ester geschlossen werden darf.

II. Versuche mit H_2O als Lösungsmittel.

1. Ausführung der Versuche.

Es lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 6 % M.-Ester in Wasser; die Versuche in wässriger Lösung finden somit bei Esterkonzentrationen statt, die den kleinsten Esterkonzentrationen der CCl-Versuche entsprechen (kleinste Esterkonzentration in CCl_4 0·03 Mol/Liter, kleinste Esterkonzentration in H_2O 0·01 Mol pro Liter, grösste in H_2O 0·38 Mol/Liter. Der M.-Ester wurde in der gleichen Weise hergestellt, wie es für die Versuche in CCl_4-Lösung geschah; die Versuchstechnik (Analysenmethode, Versuchsberechnung) ist die gleiche wie die der Versuche in CCl_4-Lösung. Alle Versuche wurden im blauen Licht $\lambda = 436$ mμ und die meisten bei 20° C angestellt.

2. Ergebnisse der Versuche.

M.-Ester in H_2O liefert eine Quantenausbeute, die mit der Quantenausbeute des M.-Esters in CCl_4 (bei entsprechender Verdünnung) ungefähr gleich ist. Gleiche Mol/Liter M.-Ester geben sowohl in CCl_4- wie in H_2O-Lösung Quantenausbeuten, die etwa bei dem Wert 50 bis 100 liegen. Während aber bei der CCl_4-Lösung die Quantenausbeute konstant bleibt, gleichgültig bis zu welchem Gehalt an F.-Ester

umgelagert wird (wenn die Lösung an M.-Ester verarmt, sinkt die Quantenausbeute höchstens), verhält sich die wässrige M.-Esterlösung hierin ganz anders: je weiter die Umlagerung getrieben wird, desto mehr steigt die Quantenausbeute φ. In Fig. 10 ist dieses Verhalten dargestellt: als Abszisse sind Prozent Fumarester, als Ordinate φ aufgetragen. Die Kurven verbinden Punkte gleicher Esterkonzentration. Wenn auch die zusammengehörenden Punkte nicht unwesentlich streuen, lässt sich doch erkennen, dass die Quantenausbeute φ um so mehr steigt, je weiter die Reaktion getrieben wird, d. h. bis zu je höheren F.-Estergehalt umgelagert wird. Da der Anstieg um so steiler ist, je konzentrierter die M.-Esterlösung ist, schliessen wir auf das Vor-

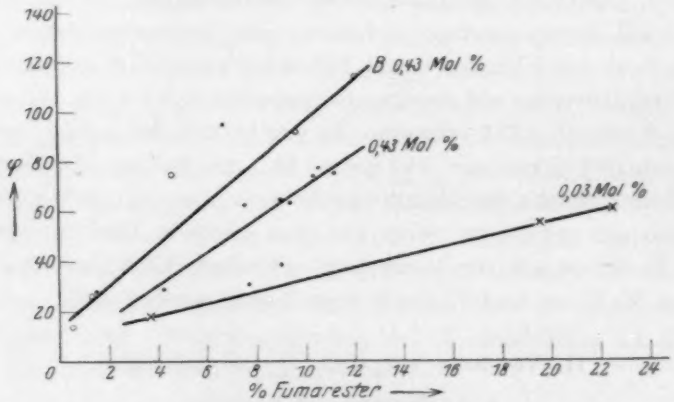

Fig. 10. Abhängigkeit der Umlagerungsreaktion von dem Fumarestergehalt der Lösung.

handensein eines Verdünnungseffekts analog dem Verhalten von M.-Ester in CCl_4. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von dem Gehalt des Reaktionsgemisches an F.-Ester macht jedoch das Aufstellen einer Verdünnungskurve schwierig; es ist sehr unsicher, ob Versuche, die bei verschiedenen M.-Esterkonzentrationen angestellt wurden und bei denen wir bis zur gleichen F.-Esterausbeute umlagerten, untereinander vergleichbar sind. Streng vergleichbar sind vermutlich nur Versuche, die bei einer bestimmten M.-Esterkonzentration angestellt bis zu ein und derselben F.-Esterausbeute geführt wurden, bei denen das Ziel der Untersuchung, also die Feststellung der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Br_2-Konzentrations- und Lichtintensitätsänderung ist. Um diese Abhängigkeiten sicher zu stellen, sind zu wenig

streng vergleichbare Versuche vorhanden. Da somit Schlussfolgerungen auf den Mechanismus der Umlagerung aus den Versuchen mit wässriger Maleinesterlösung nur mit grossem Vorbehalt zu ziehen sind, sei hier von einer ausführlichen Veröffentlichung der Ergebnisse abgesehen. Eine grosse Reihe von Experimenten, die die Aufklärung der geschilderten Abhängigkeit der Quantenausbeute von dem Grad der Umwandlung bringen sollten, wurde angestellt, ohne dass wir ein eindeutiges Ergebnis erhalten hätten.

Zusammenfassung.

Es wird die photochemische Sensibilisationsreaktion Maleinsäuredimethylester $+ Br_2 + h\nu \rightarrow$ Fumarsäuredimethylester untersucht. Die Versuchsergebnisse werden gedeutet unter der Annahme, dass der Mechanismus der Reaktion über die bei der Absorption des Lichtes gebildeten Bromatome läuft. Die von WACHHOLTZ[1]) bei der Diskussion seiner Versuche am Maleinsäurediäthylester eingeführten Zwischenstufen der Reaktion: Zwischenverbindung und Radikal, werden in der gleichen Weise benutzt.

Die wesentlichen Ergebnisse sind folgende:

1. Die Quantenausbeute φ_0 der Umlagerung ist abhängig von der Esterkonzentration, der Lichtintensität, der Br_2-Konzentration, der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes und der Temperatur.

2. Für die Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Esterkonzentration und der Lichtintensität lässt sich eine Formel aufstellen, die die Versuchsergebnisse befriedigend wiedergibt; über den physikalischen Inhalt der Formel vermögen wir nichts auszusagen.

3. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute φ_0 von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes und der Temperatur führt zu Vorstellungen über eine wechselseitige Beeinflussung zwischen Maleinsäuredimethylester und Brom, die als Schwarmbildung bezeichnet wird. Die Schwarmbildung steht in Beziehung zum Primäreffekt.

4. Die Addition von Brom an Maleinsäuredimethylester, die neben der Umlagerung herläuft, lässt sich wegen komplizierter Nebenreaktionen nicht erfassen. Die Bromaddition an Fumarsäuredimethylester lieferte Werte der Quantenausbeute $a_{0\text{-}1\,\mathrm{norm.}}$ von der Grösse, wie sie nach den Untersuchungen von WACHHOLTZ am Malein- und Fumarsäurediäthylester zu erwarten sind. Die Grösse der Abhängigkeit der

[1]) WACHHOLTZ, Diss. Berlin 1927.

Quantenausbeute $a_{0\text{-}1\,\mathrm{norm.}}$ von der Br_2-Konzentration macht die theoretisch zu fordernde Identität der Reaktionszwischenstufen bei der Umlagerung von M.-Ester und der Bromaddition an F.-Ester wahrscheinlich.

5. Wird die Umlagerung in wässriger Lösung statt in Tetrachlorkohlenstofflösung ausgeführt, so ist der Wert der Quantenausbeute der Umlagerung φ von etwa der gleichen Grösse wie in CCl_4-Lösung; es tritt jedoch ein Steigen der Quantenausbeute φ mit fortschreitender Umlagerung ein.

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1925 bis Januar 1927 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Prof. Dr. Bodenstein meinen Dank dafür auszusprechen, dass ich die Hilfsmittel seines Instituts voll benutzen durfte.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. Eggert, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, danke ich aufrichtig für die Anregungen und Ratschläge, mit denen er mich unterstützte; ebenso bin ich Herrn Dr. F. Wachholtz für Rat und Hilfe zu Dank verpflichtet.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft stellte uns zur Ausführung der Arbeit in dankenswerter Weise ihre Mittel zur Verfügung.

Über das Verhalten einiger Spektren des Wasserstoffs bei verschiedenen Anregungsbedingungen.

I. Das Wasserstoffspektrum in Schwingungsentladungen und in der Paschenschen Hohlkathode.

Von

Z. Bay und W. Steiner.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 8. 28.)

1. Einleitung.

Anlässlich einer Untersuchung über den Einfluss des Reinheitsgrades von Wasserstoff auf das kontinuierliche Wasserstoffspektrum haben wir Wasserstoff in elektrodenlosen Quarz- und Glasrohren durch elektrische Schwingungen angeregt. Die Untersuchung wurde weiter ausgedehnt auf die Anregung des Wasserstoffs durch derartige Schwingungen in Röhren mit Elektroden und schliesslich durch Aufnahmen von gewöhnlichen Wechselstromentladungen und Schwingungsentladungen in der PASCHENschen Hohlkathode ergänzt. Über die hierbei gemachten spektroskopischen Beobachtungen bezüglich des Auftretens von Balmerserie, Viellinienspektrum und Kontinuum des Wasserstoffs und vor allem über die Intensitätsverteilung im Viellinienspektrum bei den verschiedenen Anregungsbedingungen soll im folgenden berichtet werden.

2. Experimentelles.

a) Schwingungskreis, elektrische Messungen.

Zur Erzeugung der elektrischen Schwingungen benutzten wir einen THOMSONschen Schwingungskreis. Dieser bestand aus der Löschfunkenstrecke F, der Selbstinduktion L und der variablen Kapazität C. Er wurde mit einem 5000 Volt-Transformator, der mit Wechselstrom von 50 Perioden gespeist wurde, aufgeladen. Die unten näher beschriebenen Leuchtrohre R, die je nach

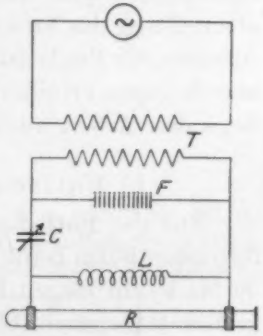

Fig. 1.

den Versuchsbedingungen mit oder ohne Elektroden ausgestattet waren, werden parallel zur Selbstinduktion geschaltet[1]).

Die Prüfung der Anordnung mit einem Wellenlängenmesser zeigte, dass sie gedämpfte Schwingungen lieferte. Zu jeder Stellung der als Kapazität dienenden Drehkondensatoren wurde die Wellenlänge gemessen. Sie konnte von 150 bis 2000 m variiert werden.

Zur Erregung einer spektroskopisch besonders interessanten Entladung in Röhren mit Elektroden wurde die Selbstinduktion durch eine sehr viel grössere ersetzt und ebenso die kleinen Kapazitäten durch eine grosse von 40000 cm. Die Länge der so erhaltenen grossen Wellen wurde nicht näher bestimmt.

Die Spannung wurde durch die Zahl der eingeschalteten Stufen der Löschfunkenstrecke verändert.

Die an den Entladungsrohren liegende Spannung wurde zwischen 500 und 3500 Volt mit einem Braunschen Elektrometer, und zwischen 100 und 500 Volt mit einem Thermokreuz, das mit einem grossen Flüssigkeitswiderstand in Serie geschaltet und mit 50 Perioden Wechselstrom geeicht war, gemessen.

Zur Strommessung diente ein Thermokreuz zwischen 0 und 90 Milliamp. und ein Hochspannungshitzdraht-Amperemeter von 50 bis 500 Milliamp. Beide wurden in den Röhrenstromkreis geschaltet.

Die so gemessenen Werte der effektiven Spannung und Stromstärke sollen nur zu einer ungefähren Orientierung dienen. Genauere Messungen waren durch die Anordnung des Schwingungskreises, vor allem durch das für exakte elektrische Messungen allzu unregelmässige Arbeiten der Funkenstrecke, erschwert und hätten kompliziertere Messanordnungen erfordert. Sie erschienen uns für die Absicht der vorliegenden Arbeit auch nicht erforderlich.

b) Entladungsrohre, Strömungsapparatur.

Für die Entladungen mit Elektroden wurden Geisslerrohre der folgenden Form benutzt (Fig. 2). Das Leuchtrohr L besteht aus einem 30 bis 40 cm langen Rohr von 8 mm lichter Weite. Die Elektrodengefässe G tragen die oben geschlossenen Al-Zylinder von 30 mm Durchmesser und 12 bis 15 cm Höhe als Elektroden E. Sie sind so dimensioniert, dass die Elektroden höchstens 1 mm von der Wand abstehen.

[1]) Durch diese Art der Schaltung wurde auch bei Entladungsrohren mit Innenelektroden eine Überlagerung durch den gewöhnlichen Wechselstrom so gut wie möglich vermieden.

Dann setzt die Entladung nur im Inneren der Elektroden an. Das Fenster F befindet sich im Abstand von 3 cm von der Elektrode, es wird durch eine aufgekittete Quarzscheibe verschlossen.

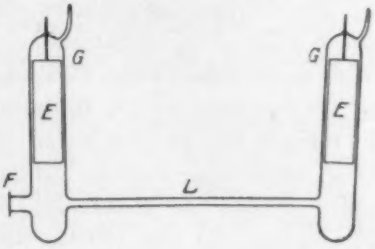

Fig. 2.

Die elektrodenlosen Entladungen wurden in Glasröhren, deren lichte Weiten von 8 bis 20 mm variierten, hergestellt. Sie tragen an einem Ende ein aufgekittetes Quarzfenster und zwei Rohransätze zum Durchströmenlassen des Füllgases. Als Elektroden dienten zwei Aussenbelegungen von Kupferfolie, deren Abstand verändert werden konnte.

Für die Versuche in besonders gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff wurde ein Quarzrohr verwandt.

Die zuletzt benutzte PASCHENsche Hohlkathode entsprach den Angaben von SCHÜLER[1]).

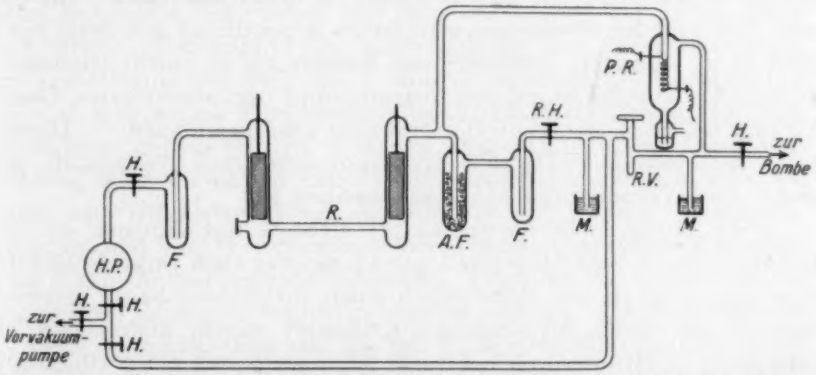

Fig. 3. *A.F.* Falle mit Absorptionskohle. *F.* Quecksilberfallen. *H.* Absperrhähne. *H.P.* Hochvakuumpumpe. *M.* Quecksilbermanometer. *P.R.* Palladiumrohr (elektrisch heizbar). *R.* Entladungsrohr. *R.H.* Reduzierhahn. *R.V.* Reduzierventil.

Der grösste Teil der Versuche wurde in strömenden Gasen ausgeführt. Hierzu wurde eine Strömungsapparatur benutzt, die gestattete die Gase sowohl durchströmen zu lassen, wie auch im Kreise herumzutreiben und auf diese Weise durch zwischengeschaltete Absorptionskohle, die mit flüssiger Luft gekühlt war, zu reinigen (vgl. Fig. 3).

[1]) H. SCHÜLER, Physikal. Ztschr. **22**, 264. 1921.

3. Versuchsergebnisse.

a) Beschreibung der verschiedenen Entladungsformen.

Die Schwingungsentladungen in elektrodenlosen Glas- und Quarzrohren zeigen in spektroskopischer Hinsicht keine Besonderheiten. Unter den vorgegebenen Versuchsbedingungen konnte die Stromstärke nur bis maximal zu 150 Milliamp. gesteigert werden. In dem Bereich von einigen Milliampere bis zu 150 Milliamp. war die Veränderung der Stromstärke ohne Einfluss auf das Aussehen der Entladungen. Ebenso erwies es sich als unabhängig von der Wellenlänge der erregenden Schwingung, die von 150 bis 2000 m verändert wurde, ganz in Übereinstimmung mit den Angaben von LAWSON[1]). Die Entladung hat ein rosa-violettes Aussehen, sie liefert sehr kräftig das kontinuierliche Wasserstoffspektrum, ausserdem die Balmerserie und das Viellinienspektrum, dessen stärkste Linien bei 4634—4632 Å ungefähr von der Intensität von H_γ sind. Rechnet man das Kontinuum zu den Molekülspektren des Wasserstoffs, so kann man die besprochene Schwingungsentladung kurz in der Weise charakterisieren, dass man sagt, sie liefern vorzugsweise das Molekülspektrum des Wasserstoffs. An diesem Aussehen des Spektrums wird nichts wesentliches geändert, wenn man es in besonders getrocknetem Wasserstoff in einem Quarzrohr anregt, das zur Befreiung von Wasserdampf und adsorbierten Gasen 12 Tage bei etwa 500° C im Hochvakuum ausgeheizt wurde[2]). Daraus folgt, dass das kontinuierliche Spektrum sicher dem Wasserstoff und nicht etwa Verunreinigungen zuzuschreiben ist.

Sehr häufig beobachteten wir geschichtete Entladungen, sie enthielten einfache Schichten von 2 mm Dicke oder auch Doppelschichten von 4 mm, die in der Mitte durch einen rotbraunen Saum getrennt waren. Da unsere Schwingungen gedämpft waren, können wir im Gegensatz zu HIEDEMANN[3]), der nur bei ungedämpften Schwingungen Schichtung erhielt, mit Sicherheit behaupten, dass der Charakter der Schwingung für das Entstehen von Schichtung nicht von Bedeutung ist. Die genaueren Bedingungen für das Zustandekommen der Schichtungen konnten leider wegen der Inkonstanz unseres Schwingungskreises und der damit verbundenen Schwierigkeit der elektrischen Messungen nicht ermittelt werden. Doch möchten wir nach einigen groben Orientierungsversuchen vermuten, dass die Stromstärke von

[1]) LAWSON, Philos. Mag. **26**, 966. 1913. [2]) Z. BAY und W. STEINER, Z. Elektrochem. 1928. S. 657. [3]) E. HIEDEMANN, Ann. Phys. **85**, 649. 1928.

wesentlichem Einfluss ist und eine optimale Stromstärke existiert, bei der die Schichten besonders schön entwickelt sind. Die Schichten sind sehr empfindlich gegen Kapazitätsänderung des Entladungsrohres, die man z. B. durch Anlegen eines Fingers enthält, andererseits erhielten auf diese Weise scheinbar ungeschichtete Entladungen Schichtungen.

Schwingungsentladungen in Rohren mit Elektroden zeigen ganz die gleichen Phänomene, solange man mit der Stromstärke in dem angegebenen Bereich bleibt. Unter bestimmten Bedingungen, die durch die Eigenschaften des Schwingungskreises verursacht waren, konnten wir dagegen eine Entladung erhalten, die von der gewöhnlichen Wechselstromentladung und den übrigen Schwingungsentladungen ohne und mit Elektroden im Aussehen völlig verschieden war. Der verengte Teil des Geisslerrohres leuchtete mit einer rosa bis ziegelroten Mischfarbe. An den Elektrodengefässen zog sich die Entladung ganz eng auf die Seiten zusammen, an denen das Leuchtrohr sass. Zum freien Raum der Elektrodengefässe hin war die Entladung von weiteren drei Säumen umgeben, die in der Reihenfolge von innen nach aussen purpurrot, blauviolett und blau leuchteten. Die unten näher beschriebene spektroskopische Untersuchung des Leuchtens zeigte eine Verstärkung der Balmerserie und ein sehr starkes Zurückgehen und eine sehr grosse Veränderung des Viellinienspektrums mit Ausnahme einer gelben Gruppe zwischen 5863 und 5761 Å. Diese Veränderung steht in weitgehender Übereinstimmung mit den Veränderungen im Viellinienspektrum, die Merton und Barrat[1]) einerseits, Gehrcke und Lau[2]) andererseits bei Einschaltung einer Kapazität parallel zum Entladungsrohr auffanden. Doch scheint sie bei uns viel ausgeprägter zu sein als bei den genannten Autoren. Das Rohr brannte bei dieser Leuchterscheinung mit der ausserordentlich grossen effektiven Stromstärke von 8 bis 12 Amp. bei der kleinen effektiven Spannung von etwa 100 Volt. Man hat es hier wohl mit einer Art von diskontinuierlicher Entladung zu tun in der Weise, dass für kurze Zeiten hohe Potentiale vorhanden sind, die das Rohr immer wieder erneut zünden. Da die elektrischen Verhältnisse in einer derartigen Entladung sehr unübersichtlich sind, haben wir versucht, den Charakter der Entladung spektroskopisch näher festzulegen, indem wir

[1]) T. R. Merton und S. Barrat, Phil. Trans. [A] **222**, 369. 1922.
[2]) E. Gehrcke und E. Lau, Berl. Ber. 1922. 453. 1923. 242.

mit den gewöhnlichen Wechselstromentladungen in *He* und *A* verglichen. Am auffälligsten war die Veränderung bei *A*. Das in der gewöhnlichen Entladung vorhandene rote Argonspektrum schlug in der Schwingungsentladung in das blaue Spektrum um, ein Zeichen dafür, dass die Schwingungsentladung den Charakter einer Funkenentladung besitzt und neben der hohen Elektronendichte somit auch grosse Elektronenanregungsenergien hat[1]). Die Funkenlinien des *He* waren aber in der Schwingungsentladung nicht zu erhalten.

Ein weiterer Hinweis auf das Vorhandensein grosser Anregungsenergien lässt sich aus dem Versuch von GEHRCKE und LAU[2]) an gebremsten Kathodenstrahlen entnehmen. Sie erhielten bei langsamen Kathodenstrahlen hauptsächlich Kontinuum und Viellinienspektrum und erst mit steigender Kathodenstrahlenenergie ein Zurücktreten dieser beiden Spektren zugunsten der Balmerserie. Man wird also die beschriebene Entladung als Funkenentladung charakterisieren können.

Es entsteht nun die Frage, ob es etwa möglich ist, die verschwindenden bzw. noch erhaltenen Linien des Viellinienspektrums bestimmten Trägern zuzuordnen. Bei dem Charakter der Entladung als Funkenentladung liegt es nahe, die noch erhaltenen Linien mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ionisierten Trägern zuzuordnen. Um dieser Frage noch besser nachgehen zu können, haben wir das Viellinienspektrum in der PASCHENschen Hohlkathode untersucht. Es ist wahrscheinlich, dass hier im negativen Glimmlicht die von positiven Trägern emittierten Molekülspektren noch stärker hervortreten. So hat FRERICHS[3]) vor einiger Zeit eine der PASCHENschen Hohlkathode ähnliche Lichtquelle mit grossem Erfolg zur Erregung der negativen Sauerstoffbanden benutzt. Ferner sind vorteilhafterweise die elektrischen Verhältnisse in der Hohlkathode nach den Angaben von SCHÜLER[4]) und PASCHEN[5]) gut übersehbar, was gegenüber den unübersichtlichen Verhältnissen in der Schwingungsentladung von grossem Vorteil ist.

Die gewöhnliche Wechselstromentladung in der PASCHENschen Hohlkathode zeigte, wie unten näher beschrieben, keine Ähnlichkeit mit der obigen Schwingungsentladung, vielmehr blieb hier das Viellinienspektrum weitgehend erhalten. Insbesondere trat die gelbe Gruppe nicht sehr charakteristisch hervor. Doch sind auch deutliche, aber

[1]) J. FRANCK und P. JORDAN, Anregung von Quantensprüngen durch Stösse, Berlin 1926, S. 162. [2]) GEHRCKE und LAU, loc. cit. [3]) R. FRERICHS, Z. Physik **35**, 683. 1926. [4]) H. SCHÜLER, loc. cit. [5]) F. PASCHEN, Ann. Phys. **71**, 142. 1923.

die Veränderung des *He*- und *A*-Spektrums bei dieser Art der Entladungen geringere Abweichungen gegenüber dem Spektrum der einfachen Wechselstromentladung in einem gewöhnlichen Geisslerrohr vorhanden. Erregte man aber die Hohlkathode durch die Schwingungen, so erhielt man ein Spektrum, das die charakteristischen Eigenschaften der oben beschriebenen Schwingungsentladung noch deutlicher aufwies.

Ehe die Intensitätsverteilung etwas mehr im einzelnen geschildert werden soll, sei noch einiges über die gewöhnliche Wechselstromentladung gesagt. Für das Verhalten des Spektrums ist, wie Wood und Gehrcke und Lau gezeigt haben, ausser den elektrischen Anregungsbedingungen von hervorragender Bedeutung der Einfluss der Wand, indem er die Atomkonzentration im Rohre sehr wesentlich bestimmt. Eine Vergiftung der Wand durch Wasserdampf oder Sauerstoff verhindert nach Wood und Bonhoeffer die Vereinigung von Wasserstoffatomen zu Molekülen und begünstigt so das Auftreten der Balmerserie, während nach Gehrcke und Lau eine Versilberung der Wand, die die Vereinigung der Wasserstoffatome begünstigt, Viellinienspektrum und Kontinuum sehr bevorzugt hervortreten lässt. Dem möchten wir hinzufügen, dass bei hoher Belastung die Glaswand der Rohre durch die Entladung eine Veränderung erleidet, die die Vereinigung der Wasserstoffatome katalysiert. Wir konnten häufig beobachten, dass nicht versilberte Rohre Viellinienspektrum und Kontinuum viel stärker als die Balmerserie emittierten, wenn das Rohr so hoch belastet wurde, dass im Spektrum die *Na—D*-Linien und die *Si*-Linien in Erscheinung traten, und zwar behielt das Rohr diese Eigenschaft dauernd bei, was eben auf eine nicht mehr rückgängig zu machende Veränderung der Wand hindeutet.

b) Vergleich der Änderung in der Intensitätsverteilung bei den verschiedenen Entladungsformen und in Abhängigkeit von Druck und Stromstärke.

Im Intensitätsverhältnis der Linien des Viellinienspektrums zeigen sich im ganzen Spektrum deutliche Verschiedenheiten bei den verschiedenen Entladungsbedingungen. Unsere Aufnahmen, die durch im Gang befindliche Aufnahmen an einem grossen Konkavgitter ergänzt werden sollen, gestatten zunächst nur eine Angabe in ganz groben Zügen. Es lässt sich daher vorerst auch nicht im einzelnen genau angeben, in welcher Beziehung unsere Beobachtungen zu denen von

Richardson und Tanaka[1]) an verschiedenen Entladungstypen und zu der Analyse des Viellinienspektrums von Richardson[2]) stehen.

Die Angabe der relativen Intensitätsverteilung ist schwierig, da sich sehr viele Linien mit den Anregungsbedingungen ändern, man ist daher gezwungen, irgendeine Linie willkürlich als Vergleichslinie herauszugreifen. Verhältnismässig unempfindlich gegenüber Änderung bei verschiedenen Versuchsbedingungen scheint das Paar von Doppellinien zu sein, das bei 4634—32 Å liegt. Die folgenden Intensitätsvergleiche, die sich auf verschiedenfarbige Spektralbezirke beziehen, sind daher auf annähernd gleiche Intensität dieser Gruppe in den verschiedenen Aufnahmen bezogen.

α) Einfluss von Druck und Stromstärke auf die gewöhnliche Wechselstromentladung.

Um den Vergleich unserer Aufnahmen bei verschiedenen Anregungsbedingungen besser durchführen zu können, haben wir die bereits von verschiedener Seite untersuchte Abhängigkeit der gewöhnlichen Entladung von Druck und Stromstärke noch einmal geprüft und erhielten dabei die folgenden Ergebnisse:

Im Druckbereich von 0·05 bis 7 mm ändert sich das Verhältnis der drei Wasserstoffspektren zueinander in der nachstehenden Weise:

1. Bei 0·05 mm sind die Balmerserie, die bis H_ε reicht, und das Viellinienspektrum kräftig entwickelt, das Kontinuum dagegen ist ganz schwach.

2. Bei 1 mm treten Balmerserie (nur bis H_δ) und Viellinienspektrum zurück und das Kontinuum wird schon sehr deutlich.

3. Bei 3 bis 7 mm tritt die Balmerserie (noch bis H_δ) weiter zurück, das Viellinienspektrum wird ebenfalls weiter reduziert, dagegen wird das Kontinuum mit steigendem Druck immer kräftiger.

Die Intensitätsveränderungen innerhalb des Viellinienspektrums stehen in Übereinstimmung mit den Angaben von Gehrcke und Lau. So konnten wir beobachten, dass die roten und grünen Fulcherbanden mit steigendem Druck geschwächt werden. Während aber in den grünen Fulcherbanden keine erkennbare relative Intensitätsveränderung innerhalb der Gruppe zu beobachten ist, sind in den roten Fulcherbanden die α-Linien (S_1 nach Fulcher) mit steigendem Druck stärker

[1]) O. W. Richardson und T. Tanaka, Proc. Royal Soc., London **106**, 640. 1924.
[2]) O. W. Richardson, Proc. Royal Soc., London **106** bis **116**. 1924 bis 1927.

als die Hauptlinien (S_3), während bei niederem Druck die Hauptlinien stärker sind.

Der Einfluss der Stromstärke ist nicht so charakteristisch. So konnten wir bei ihrer Änderung von 50 bis 500 Milliamp. nur die auch bei Druckerhöhung beschriebene Verstärkung der α-Linien in den roten Fulcherbanden und ausserdem einige Intensitätsveränderung im Blau beobachten.

Zu den vorstehenden Versuchen wurde ein nicht versilbertes Entladungsrohr benutzt, von etwa 1 cm² Querschnitt. Seine Rohrwand war durch die Entladung bereits so verändert, dass es die oben beschriebene Fähigkeit besass, Wasserstoffatome katalytisch zu vereinigen.

β) Die Änderung der Intensitätsverhältnisse bei den verschiedenen Entladungsformen.

1. Vergleich der gewöhnlichen Entladung in der Hohlkathode und im Geisslerrohr.

Bei annähernd gleicher Intensität der Gruppe 4634—32 Å sind vor allem die roten Fulcherbanden und dann das Gebiet von 6000 bis 5700 Å in der Hohlkathode schwächer als im Geisslerrohr, dagegen ist das gelbgrüne Gebiet von 5700 bis 5600 Å und ein grünes Gebiet in der Umgebung der grünen Fulcherbanden zwischen 5434 und 5303 Å etwas verstärkt. Die Intensitätsverteilung der Linien im einzelnen weist deutliche Veränderungen in allen Spektralbereichen auf, so sind bei der Hohlkathode in den roten Fulcherbanden die α-Linien gegenüber den Hauptlinien etwas verstärkt, in den grünen Fulcherbanden ist die Intensitätsverteilung weitgehend geändert, ebenso in dem Spektralgebiet zwischen H_β und H_γ. Die Balmerserie erscheint in beiden Rohren etwa gleich stark, H_γ ist etwa von der Stärke der kräftigsten blauen Linien des Viellinienspektrums. Das Kontinuum ist dagegen, wie aus Aufnahmen im Ultraviolett ersichtlich, in der Hohlkathode deutlich geschwächt[1]).

2. Vergleich der gewöhnlichen Entladung und der Schwingungsentladung im Geisslerrohr.

In der Schwingungsentladung erscheinen die roten Fulcherbanden, vor allem die langwelligeren bei 6224 und 6327 Å stark geschwächt. Innerhalb der geschwächten Banden treten noch deutlicher als bei

[1]) Vgl. H. Schüler und K. L. Wolf, Z. Physik **33**, 42. 1925.

Druckerhöhung im gewöhnlichen Rohr die α-Linien sehr stark hervor und die Hauptlinien zurück. Sehr verstärkt erscheint eine gelbe Gruppe zwischen 5836 und 5761 Å, die das Aussehen der Schwingungsentladung charakteristisch bestimmt. Die grünen Fulcherbanden und der gesamte grüne Spektralbereich tritt zurück. Im einzelnen fallen auch im blauen Gebiet zwischen 4579 und 4340 Å zahlreiche Linien des Vielliniespektrums aus. Die Balmerserie tritt in der Schwingungsentladung stark hervor, selbst in Rohren mit Innenversilberung. Es ist überhaupt für diese Entladung charakteristisch, dass bei ihr im Gegensatz zu der gewöhnlichen Entladung, die Beschaffenheit der Wand für das Erscheinen der Balmerserie nicht von so merklichem Einfluss ist. Das Kontinuum scheint in der Schwingungsentladung etwas schwächer zu sein[1]).

3. Vergleich der Schwingungsentladung in der Hohlkathode und im Geisslerrohr.

Es bestehen keine merklichen Unterschiede, die Schwingungsentladung ist nur in ihren charakteristischen Eigenschaften in der Hohlkathode noch etwas verstärkt.

4. Diskussion und weitere Problemstellung.

Von den vorstehend mitgeteilten Beobachtungen erscheint uns in spektroskopischer Hinsicht am interessantesten die merkwürdige Veränderung, die das Vielliniespektrum in der beschriebenen Schwingungsentladung aufweist. Es liegt die Frage nahe, ob die erhaltenen Teile des Vielliniespektrums zu demselben Träger gehören wie die Fulcherbanden, die heute mit grosser Sicherheit dem Molekül zugeschrieben werden, oder ob sie sich etwa einem ionisierten Träger zuordnen lassen. Von den beiden Möglichkeiten, diese Frage zu entscheiden, scheint uns die eine, aus der Theorie die Lage der Linien zu berechnen, bei dem Linienreichtum des Vielliniespektrums vorerst noch nicht möglich. Wir werden daher die andere Entscheidung versuchen, nämlich aus der Gesamtheit der physikalischen Entstehungsbedingungen heraus, Annahmen über den Träger wahrscheinlich zu machen.

Von experimentell fassbaren Bedingungen für das Entstehen verschiedener Spektren in Entladungsrohren sind von entscheidender Bedeutung die Elektronenanregungsenergie und die Elektronendichte. Hierzu tritt als weiterer Faktor bei Molekülen das Verhältnis der

[1]) Vgl. Merton und Barrat, loc. cit.

Moleküle zu ihren in der Entladung entstehenden Bruchstücken. Dieses ist zwar zunächst auch durch die elektrischen Anregungsbedingungen mitbestimmt, aber gerade beim Wasserstoff noch in hohem Masse, wie oben schon gesagt, von der Beschaffenheit der Wand abhängig, die durch ihre mehr oder weniger gute katalytische Wirkung auf die Vereinigung der Wasserstoffatome deren Konzentration sehr stark beeinflusst. Wir haben uns das Ziel gesteckt, von diesen drei Parametern jeweils einen zu ändern, unter Konstanthaltung der anderen, und dabei zuzusehen, wie sich das Verhältnis der verschiedenen Spektren zueinander und vor allem die Intensitätsverhältnisse innerhalb des Viellinienspektrums verschieben. Es ist dann wenigstens einigermassen abzuschätzen, in welcher Weise gewisse Teile des Spektrums von bestimmten physikalischen Bedingungen abhängen, und eine Aussage über die zugehörigen Träger mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit möglich. Von dieser Aufgabe ist in der vorstehenden Arbeit nur ein Teil erledigt, insofern die elektrischen Anregungsbedingungen variiert und ihr Einfluss auf das Spektrum untersucht werden konnte. Die gewöhnliche Entladung in der Hohlkathode ist gegenüber dem Geisslerrohr durch hohe Elektronenanregungsenergie ausgezeichnet, denn es gelingt ja in ihr, das *He*-Funkenspektrum zu erhalten, dessen Erregung etwa 78 Volt erfordert. Die Schwingungsentladung besitzt sicherlich auch hohe Anregungsenergien. Aus der Möglichkeit, in ihr einerseits das blaue *A*-Spektrum, dessen Erregung etwa 35 Volt braucht, zu erhalten, das *He*-Funkenspektrum dagegen nicht, und andererseits in der gewöhnlichen Entladung nur das rote *A*-Spektrum (etwa 15 Volt), sind die betrachteten Entladungsformen in bezug auf steigende Anregungsenergien in die Reihenfolge: Geisslerrohr, Schwingungsentladung, Hohlkathode gebracht. Wie aber gerade die gewöhnliche Entladung in der Hohlkathode zeigt, ist für unser Phänomen die Anregungsenergie nicht das Entscheidende, vielmehr scheint die Elektronendichte eine hervorragende Rolle zu spielen. Die Elektronendichte in der Schwingungsentladung ist 10^{12} und ungefähr 100- bis 500mal grösser als bei der gewöhnlichen Entladung.

Um diese Verhältnisse zu verstehen, wird man die Erfahrungen heranziehen, die über den Elektronenstoss an Wasserstoffmolekülen gemacht worden sind. Die neuesten Untersuchungen[1]) zeigen, dass

[1]) H. Kallmann und M. Bredig, Z. Physik **34**, 736. 1925. K. E. Dorsch und H. Kallmann, Z. Physik **44**, 565. 1927.

mit merklicher Häufigkeit nur die beiden folgenden Prozesse vorkommen:

I. bei 11 Volt: Bildung von H_2',

II. bei 16 Volt: Bildung von H_2^+.

Letzteres kann sekundär weiter reagieren:

a) nach $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$,

oder unter Aufnahme von etwa 1·5 Volt

b) nach $H_2^+ \rightarrow H^+ + H$.

Hierzu tritt als dritte Möglichkeit die Anregung von H_2^+ durch einen Elektronenstoss

c) nach $H_2^+ + e \rightarrow H_2^{+\prime}$.

Die drei Reaktionen a, b und c stehen also in Konkurrenz und zwar wird es für das Verhältnis der Reaktionen a zu c auf das Verhältnis der Molekülkonzentration zur Elektronenkonzentration ankommen, da ihr Eintreten davon abhängt, ob ein H_2^+ auf ein H_2-Molekül oder ein Elektron trifft.

Es lässt sich leicht abschätzen, wie in dieser Beziehung die Verhältnisse in unseren verschiedenen Entladungen liegen. In der gewöhnlichen Entladung ist die Elektronenkonzentration etwa 10^{10}, in der Schwingungsentladung 10^{12}, die H_2-Konzentration ist in beiden etwa 10^{16}. Nimmt man die freie Weglänge für Elektronen und Moleküle etwa gleich an, und die mittleren Geschwindigkeiten zu 10^8 bzw. 10^4 cm/sec^{-1}, so verhalten sich die Stosszahlen bei gleicher Konzentration wie $10^8/10^4$ und es ist mit den obigen Konzentrationen

		Gewöhnliche Entladung	Schwingungsentladung
$\frac{\text{Zahl der Molekülstösse}}{\text{Zahl der Elektronenstösse}}$	wie	$\frac{10^{20}}{10^{18}} = \frac{100}{1}$	$\frac{10^{20}}{10^{20}} = \frac{1}{1}$

In der gewöhnlichen Entladung ist also die Zerstörung von H_2^+ 100 mal so gross wie seine Anregung und die darauf folgende Emission des H_2^+-Spektrums, während in der Schwingungsentladung dagegen Anregung und Emission des H_2^+-Spektrums ebenso häufig wie die Zerstörung von H_2^+ ist und 100 mal grösser wie in der gewöhnlichen Entladung.

Zunächst wird bei höherer Anregungsenergie schon die Reaktion II vor I, also die Bildung von H_2^+ etwas bevorzugt werden. Das ist aber von geringerer Bedeutung. Entscheidend ist vielmehr das weitere Schicksal des H_2^+. Die vorstehende Überlegung zeigt, dass sich die

Gesamtheit unserer Versuche zusammen mit den allgemein bekannten Tatsachen über die Molekülanregungen am besten verstehen lässt, wenn man annimmt, dass die in der Schwingungsentladung besonders hervortretenden Linien des Viellinienspektrums zum Molekülion des Wasserstoffs gehören, also das Funkenspektrum des Wasserstoffmoleküls sind.

Nach der obigen Überlegung muss die relative Intensität der gelben Gruppe im Verhältnis zum Viellinienspektrum linear mit der Elektronendichte ansteigen. Die absolute Intensität dagegen geht quadratisch mit der Stromdichte, da auch die Entstehung von H_2^+ linear mit der Elektronendichte ansteigt. Dieser Umstand macht das experimentell gefundene starke Hervortreten der gelben Gruppe sehr gut verständlich, wenn man sie als zum H_2^+-Spektrum gehörig denkt. Wir möchten das aber nur mit aller Vorsicht vermuten und eine ausführlichere Diskussion verschieben, bis wir auch die Abhängigkeit vom dritten Parameter, der Atomkonzentration, untersucht haben. Es besteht ja immerhin die Möglichkeit, dass mit Rücksicht auf die starke Balmerserie, die Atomkonzentration in der Schwingungsentladung gross ist und das Viellinienspektrum auch in der gewöhnlichen Entladung mit steigender Atomkonzentration immer in der Weise verschwindet, dass die gelbe Gruppe am stärksten erhalten bleibt. Bei der vorgeschlagenen Deutung müsste dagegen die gelbe Gruppe auch bei kleiner Atomkonzentration bevorzugt vertreten sein und mit steigender Atomkonzentration verschwinden.

Wie schon erwähnt, ist die Atomkonzentration nicht unabhängig von den Anregungsbedingungen, sie lässt sich aber doch durch die Beschaffenheit der Wand weitgehend variieren. Vor allem ist es möglich, die Entladungsbedingungen in aktiviertem Wasserstoff, dessen Gehalt an H-Atomen leicht bis zu 90 % zu erhalten ist, zu untersuchen, indem man ihn an Stelle des molekularen Wasserstoffs in das Entladungsrohr einströmen lässt. Dabei kann man die sich einstellende Atomkonzentration nach einer von WREDE[1]) angegebenen Methode zur Messung der Atomkonzentration auch im Entladungsrohr messen. Derartige Versuche sind im Gange. Über sie wird zusammen mit den Gitteraufnahmen in einer demnächst folgenden Mitteilung berichtet.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die obige Deutung ganz allgemein für jeden Träger gilt, der durch irgendwelche Reaktionen

[1]) F. WREDE, Z. Instrumentenkunde 48, 201. 1928.

zerstört werden kann, also nur als Zwischenprodukt auftritt, bei dem also die Zerstörungsreaktion mit der Anregung des Trägers in Konkurrenz steht. Insofern ist natürlich die Zugehörigkeit der erhaltenen Linien des Viellinienspektrums zum H_2^+ auch nicht zwingend, vielmehr sind als Träger auch noch die sicherlich instabilen Gebilde H_3 und H_3^+ möglich. Nach dem allgemeinen Charakter der Entladung erscheint ein ionisierter Träger als einigermassen wahrscheinlich. Wir möchten daher versuchen, zunächst mit dem einfachsten der möglichen Träger, also dem H_2^+, auszukommen.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Heliumuntersuchungen. III[1]).

Über das Verhalten von Helium zu Glas und Palladium und über die Frage der Heliumverbindungen.

Von

Fritz Paneth und Kurt Peters.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 9. 1928.)

Inhalt.

Es werden Versuche mitgeteilt über die Diffusion von Helium durch Glas bei Zimmertemperatur und bei erhöhter Temperatur und über die Möglichkeit, auf diesem Wege Helium von Neon zu trennen. Ferner werden vergleichende Versuche über die Durchlässigkeit von glühendem Palladium für Helium und Wasserstoff und Versuche zur Darstellung von Heliumverbindungen beschrieben.

In Mitteilung I ist erwähnt worden, dass beim Nachweis kleiner Heliummengen alle Teile der Apparatur, welche heiss werden, durch einen wassergekühlten Vakuummantel gegen die Berührung mit der atmosphärischen Luft geschützt werden müssen[2]). Schon Lo Surdo hat hervorgehoben, dass in der Diffusion von Helium durch heisses Glas eine Erklärungsmöglichkeit für frühere scheinbar positive Versuche zur künstlichen Elementverwandlung liegt[3]). Es schien uns zur Klarstellung des Einflusses, den diese Fehlerquelle gehabt haben kann, wichtig, über die Grössenordnung des Effekts näheres zu erfahren, um so mehr als Piutti und Boggio-Lera[4]) ihn für zu gering zur Erklärung scheinbar positiver Ergebnisse hielten. Und wenn bei früheren Versuchen jedenfalls nur das Heisswerden von Glasteilen Helium in störendem Betrag aus der atmosphärischen Luft in die Apparatur

[1]) Heliumuntersuchungen. I: Z. physikal. Chem. **134**, 353. 1928. II: Z. physikal. Chem., Abt. B, **1**, 170. 1928. IV: Z. anorgan. Chem. **175**, 383. 1928. V: Z. Elektrochem. **34**, 645. 1928. [2]) F. Paneth und K. Peters, Z. physikal. Chem. **134**, 353, 356. 1928. [3]) A. Lo Surdo, Atti R. Accad. Lincei [5], **30**, I, 85. 1921. Wenn Lo Surdo von einer Verarmung an Helium im diffundierten Teil des Neon-Heliumgemisches spricht, muss dies allerdings in das Gegenteil korrigiert werden. [4]) A. Piutti und E. Boggio-Lera, Atti R. Accad. Lincei [5], **14**. 1923.

gelangen lassen konnte, so schien bei der gesteigerten Empfindlichkeit unserer Methode doch die Möglichkeit vorhanden, dass auch bei Zimmertemperatur Glas keinen genügenden Schutz gegen den Heliumgehalt der Luft bietet. Um dies zu entscheiden, haben wir folgende Versuche angestellt.

I. Über die Diffusion von Helium durch Glas bei Zimmertemperatur.

Zwei gewöhnliche Reagenzgläser von 0·4 bis 0·5 mm Wandstärke wurden mit reinem Heliumgas von 350 mm Druck gefüllt, zugeschmolzen und in vollständig evakuierten Glasgefässen aufbewahrt. Durch Ansetzen an unsere Universalapparatur konnte nach entsprechenden Zeitabschnitten geprüft werden, ob Helium in dieses Vakuum eingedrungen ist. Nach 4 Tagen waren noch nicht 10^{-10} cm³ wahrnehmbar. Nach 6 Monaten aber fanden wir in zwei Parallelversuchen Mengen von 10^{-6} cm³ Helium. Da die Oberfläche der heliumgefüllten Röhrchen rund 30 cm² betrug, ist demnach pro Quadratzentimeter und Stunde eine Menge von 10^{-11} cm³ Helium durch das Glas der Reagenzröhren hindurchgegangen[1]).

Dieser Versuch beweist, dass Glas auch bei Zimmertemperatur keinen Schutz gegen Heliumgas von $^1/_2$ Atm. Druck bietet. Ob auch der geringe Heliumgehalt der atmosphärischen Luft (Partialdruck des Heliums $5 \cdot 10^{-6}$ Atm.) schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Gefahr für empfindliche Versuche bilden kann, musste erst eigens geprüft werden.

Wir haben darum einen 3 Liter-Kolben (Oberfläche 1300 cm², Dicke des Glases zwischen 0·5 und 1 mm) nach mehrmaligem Evakuieren und Ausspülen mit Wasserstoff mit einem Glashahn verschlossen; da wir (siehe weiter unten) beobachtet hatten, dass im Glas gelöstes Helium leichter als im Vakuum in einer Atmosphäre von Wasserstoff ausgespült wird, haben wir den Kolben mit 10 mm Wasserstoff gefüllt gelassen. Nach 15 Tagen wurde der Gasinhalt analysiert und weniger als 10^{-10} cm³ Neon-Helium gefunden. Dies zeigt, dass aus der atmosphärischen Luft durch 1 cm² Glas von rund 1 mm Dicke pro Stunde weniger als 10^{-16} cm³ Helium eindringt. Nach dem Ergebnis der oben beschriebenen Versuche mit heliumgefüllten Röhren wäre zu erwarten

[1]) Dass nach 4 Tagen noch kein Helium im äusseren Gefäss zu beobachten war, hat jedenfalls seinen Grund darin, dass eine gewisse Zeit nötig ist, ehe die ersten Anteile des Heliums die Glaswand passiert haben.

gewesen, dass dieser Wert gerade schon erreicht wird; dass wir tatsächlich bei den 15 Tage dauernden Versuchen mit dem 3 Liter-Kolben schon hart an der Grenze gewesen sein müssen, wo das diffundierte Helium bemerkbar wird, macht auch folgender Versuch wahrscheinlich. Ein Hartglasrohr mit einer Oberfläche von 150 cm^2 und etwa 0·5 mm Wandstärke wurde 15 Monate evakuiert stehen gelassen und dann sein Gasinhalt untersucht; es fanden sich 10^{-9} cm^3 Neon-Helium mit deutlicher Heliumanreicherung; daraus berechnet sich eine Diffusionsgeschwindigkeit des Heliums von 10^{-15} cm^3 pro Stunde und Quadratzentimeter Oberfläche. Dass dieser Wert etwas grösser als der mit dem 3 Liter-Kolben gefundene und darum messbar war, hat seinen Grund gewiss in der verschiedenen Beschaffenheit des Glases. Systematische Versuche über die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit des Heliums von der Zusammensetzung des Glases sind in Angriff genommen, aber noch nicht abgeschlossen.

Für uns hatten die Versuche zunächst nur den praktischen Zweck festzustellen, ob bei Zimmertemperatur unsere Glasapparaturen als dicht gegenüber dem atmosphärischen Helium angesehen werden können. Die Antwort ist bejahend. Bei Versuchen von mehreren Stunden Dauer kann durch die Glasoberfläche der gesamten Apparatur keine Heliummenge eindringen, die mit unseren Hilfsmitteln feststellbar wäre. Zugleich können wir denselben beruhigenden Schluss auch betreffs der Dichtigkeit der Hähne ziehen; wir haben erwähnt, dass der 3 Liter-Glaskolben nicht zugeschmolzen, sondern während der 15 Tage mit einem Glashahn verschlossen war. Die durch diesen Glashahn pro Stunde eingedrungene Heliummenge muss daher geringer gewesen sein als $3 \cdot 10^{-13}$ cm^3 [1]; es ist also klar, dass man bei einem Versuch von mehreren Stunden Dauer durch die Glashähne keinerlei Undichtigkeit zu befürchten hat, wenn diese in tadellosem Zustand sind. Nur die Umstände, die es macht, die Beschaffenheit der Glashähne — namentlich den Zustand ihrer Einfettung — zu kontrollieren, wird es als rätlich erscheinen lassen, ihre Zahl gering zu halten. Doch haben wir mit 15 bis 20 Hähnen noch die empfindlichsten Versuche ausgeführt [2].

---

[1] Vgl. Mitteilung I, S. 365, wo aus einem anderen Versuch auf dieselbe obere Grenze geschlossen worden ist.

[2] Es scheint uns nicht überflüssig, die Verlässlichkeit von Glashähnen eigens zu betonen, da man öfters in diesen eine Fehlerquelle der Transmutationsversuche

Bei Versuchen, die nicht in Stunden beendet sind, sondern Wochen und Monate dauern, kann man sich nach dem Ergebnis der oben beschriebenen Versuche nicht mehr darauf verlassen, dass nicht auch bei gewöhnlicher Temperatur eine merkliche Menge Helium aus der atmosphärischen Luft eindringt. Wir haben darum z. B. bei den Versuchen, die Heliumentwicklung aus Salzlösungen festzustellen[1]), immer die Vorsicht gebraucht, die zugeschmolzenen Kolben während der ganzen Dauer der Versuche unter Wasser aufzubewahren.

Unabhängig von den hier geschilderten Versuchen kann man auch aus Beobachtungen an radioaktiven Präparaten schliessen, dass bei Zimmertemperatur Glas meist als für Helium undurchlässig angesehen werden kann. In alten Radiumpräparaten kann der Druck des aus der α-Strahlung stammenden Heliums auf 1 Atm. und mehr steigen; trotzdem sind solche Präparate für kürzere Zeit auch „heliumdicht", wenn sie „emanationsdicht" sind[2]). Für längere Zeiten oder für sehr dünne Glasröhrchen darf man sich auf diese Heliumdichtigkeit aber gewiss nicht ohne besondere Untersuchungen verlassen[3]).

---

vermutet hat. Aus diesem Grunde hat z. B. Th. R. Merton eine Apparatur ohne jeden Hahn konstruiert (Proc. Royal Soc., London A **90**, 549. 1914). Selbstverständlich müssen die Hähne sehr gut geschliffen sein; wir benutzen gern diese Gelegenheit, um Herrn F. Hanff von der Firma Hanff & Buest dafür zu danken, dass er die für unsere Versuche bestimmten Hähne immer eigens nachgeschliffen hat. Auch das Einfetten der Hähne muss natürlich mit besonderer Sorgfalt geschehen. Übrigens macht sich aber auch ein Mangel am Schliff oder am Einfetten nie durch ein Eindringen von Helium im Überschuss, sondern nur von Neon-Helium im Luftverhältnis geltend. Bei Dichtigkeitsproben, die wir regelmässig während der Arbeitspausen (über das Wochenende oder über die Dauer von Ferien) mit unseren Apparaturen vornahmen, hat sich fast immer die Abwesenheit von Neon-Helium bis zur Grössenordnung 10^{-10} cm^3 ergeben; wenn bei einem solchen Versuch Neon und Helium gefunden wurden, waren sie immer im Luftverhältnis vorhanden und bewiesen dadurch, dass eine Undichtigkeit in der Apparatur war; in der Regel lag der Fehler dann am Versagen der Fettschicht eines Hahns — erkennbar an feinen Schlieren — und konnte sofort behoben werden.

[1]) Vgl. Heliummitteilungen. II, S. 184. [2]) Vgl. den auf S. 181, Anm. 1 in Heliummitteilung II beschriebenen Versuch. [3]) Eine empfindlichere spektroskopische Methode hätte gewiss auch bei dem berühmten Versuch von Rutherford und Royds (E. Rutherford und Th. Royds, Philos. Mag. (6), **17**, 281. 1909) eine Heliumdurchlässigkeit des dünnen Glasröhrchens erkennen lassen, aber die Unterschiede in der Grössenordnung zwischen dem Hindurchgehen von Heliumgas und von α-Teilchen wären natürlich bestehen geblieben.

2. Über die Diffusion von Helium durch Glas bei erhöhter Temperatur.

Dass Helium durch erhitztes Glas in sehr merkbarem Betrage diffundiert, ist bereits von verschiedenen Seiten festgestellt worden[1]). Wir wiederholten diese Versuche hauptsächlich deshalb, um über die Verschiebung des Verhältnisses Helium zu Neon bei der Diffusion durch heisses Glas näheres zu erfahren; es ergab sich, dass Helium so viel rascher durch Glas diffundiert als Neon, dass man auf diesem Wege aus atmosphärischer Luft praktisch reines Helium erhalten kann.

Sehr einfach kann man dies durch folgenden Versuch zeigen. An gewöhnliche Glühlampen werden Glasröhren angesetzt, um den Gasinhalt untersuchen zu können. Dann werden die Lampen evakuiert und einige Zeit in der gewöhnlichen Weise brennen gelassen. Dabei kann man das Glas der Lampen durch Strahlung leicht auf 200° erhitzen[2]). Acht evakuierte 200 Watt-Nitralampen von je ungefähr 500 cm^3 Fassungsraum, die wir 14 Tage brennen liessen, gaben zusammen 10^{-5} cm^3 fast neonfreies Helium; daraus berechnet sich, dass das Helium in ihnen nach dieser Zeit bereits rund $^1/_{2000}$ des Partialdruckes in Luft erreicht hatte. Aus der sehr geringen Stärke der gelben Neonlinie *D* 5 neben den leuchtenden Heliumlinien liess sich schliessen, dass im Gasgemisch im Innern der Lampe nur etwa 1 % Neon das Helium begleitete. Da in Luft das Verhältnis Neon zu Helium rund 3:1 ist, erkennt man, wie ausserordentlich scharf die Trennung des Heliums von Neon durch heisses Glas ist[3]).

Die verschiedenen Glassorten sind im Verhalten einander ähnlich. Gewöhnliches Thüringer Glas, Jenaer Geräteglas, Supraxglas und Hartglas geben sämtlich stark angereichertes Helium. (Die verhältnismässig geringen Unterschiede zwischen den einzelnen Glassorten sollen gelegentlich noch genauer untersucht werden.) Z. B. wurde

---

[1]) A. Jaquerod und S. Przemyski, Arch. Sc. Phys. Nat. Genève (4), **34**, 255. 1912. A. Lo Surdo, Atti R. Accad. Lincei (5), **30**, I, 85. 1921. E. Cardoso, Atti R. Accad. Lincei (5), **31**, I, 28. 1922. A. Piutti und E. Boggio-Lera, Atti R. Accad. Lincei (5), **14**. 1923. G. A. Williams und J. B. Ferguson, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2160. 1922. [2]) Noch wesentlich stärkere Erhitzung des Glases der Glühlapmen kann man sehr einfach so erzielen, dass man die Lampen nicht evakuiert, sondern mit Wasserstoff von geringem Druck gefüllt brennen lässt, so dass zur Wirkung der Wärmestrahlung noch die bekannt gute Wärmeleitung des Wasserstoffs hinzukommt. [3]) Man kann sogar daran denken, darauf ein technisches Verfahren zur Neon-Heliumtrennung zu gründen. Siehe D.R.P. 431507. 1925.

nach 24stündigem Erhitzen eines Hartglasrohres von 0·5 mm Wandstärke auf 300° (Oberfläche des Rohres 25 cm^2, Inhalt 20 cm^3) 10^{-6} cm^3 praktisch reines Helium gefunden, entsprechend rund $^1/_{100}$ des Heliumpartialdruckes in Luft. Hartglasrohre von 1·5 mm Wandstärke und einer Oberfläche von 100 cm^2 gestatteten bei 500° in 1 Stunde 10^{-7} cm^3 Helium aus Luft den Durchtritt; ein Rohr von 3 mm Wandstärke und gleicher Oberfläche liess unter sonst gleichen Bedingungen etwa $^1/_{10}$ dieser Menge passieren.

Ein evakuierter Mantel aus Glas um das erhitzte Rohr bietet keinen genügenden Schutz gegen das Eindringen von Helium aus der Atmosphäre, da auch er gelegentlich durch Strahlung noch so heiss werden kann, dass leicht merkbare Mengen Helium durch beide Glaswände in die Apparatur eindringen. Bei einem Versuch, bei dem das innere Rohr auf 320° erhitzt und das äussere in einem Abstand von rund 15 mm angebracht war, betrug die ins innere Rohr diffundierte Heliummenge noch etwa 5 % der Menge, die bei einem Parallelversuch ohne Schutzmantel gefunden wurde. Durch Eintauchen des Vakuummantels in kaltes Wasser lässt sich aber die Heliumdiffusion bis zur Grössenordnung 10^{-10} cm^3 glatt vermeiden[1]).

Abschliessend wollen wir noch bemerken, dass durch die Feststellung, wie leicht man aus atmosphärischer Luft mittels Diffusion durch heisses Glas reines Helium erhält, eine Beobachtung eine Erklärung finden dürfte, die historisch eine wichtige Rolle gespielt hat; wir meinen die von Ramsay zuerst im Jahre 1912 mitgeteilte Tatsache, dass er in einer längere Zeit gebrauchten Röntgenröhre Helium festgestellt hat[2]). Da jede Röntgenröhre beim Betrieb heiss wird, liegt hier derselbe Fall vor wie bei dem von uns oben geschilderten Versuch mit den Glühlampen: Das Helium ist im Innern der Röhre vorhanden als Folge einer Fraktionierung der Luftbestandteile durch

[1]) Diese Erfahrung liegt der Konstruktion des Calcium- und Palladiumofens in unseren Universalapparaturen und des Aufschlussofens bei der Untersuchung von Meteoriten zugrunde (siehe Heliumuntersuchungen. I, Z. physikal. Chem. **134**, 356ff. und V, Z. Elektrochem. **34**, 649). Die Lösung von Eisenmeteoriten und Salzen kann in dem geschilderten Gefäss (siehe Heliumuntersuchungen. V, S. 648) ohne Schutzmantel vorgenommen werden, auch wenn man zur Beschleunigung des Lösens das Lösungsmittel erhitzt; denn wir haben durch einen eigenen Versuch festgestellt, dass auch bei 3stündigem Kochen von Wasser in einem Glaskölbchen bei 100° keine merkliche Menge Helium aus der Atmosphäre eindringt. [2]) W. Ramsay, Nature **89**, 502. 1912. J. Chem. Soc. London **103**, 264. 1913. Siehe auch A. Piutti, Atti R. Accad. Lincei (5), **22**, I, 140, 671. 1913.

das heisse Glas. Von RAMSAY und anderen wurden aber bei der Beschreibung dieses Heliumbefundes immer nur die zwei Möglichkeiten diskutiert, dass die Elektronen entweder die Glaswände und Elektroden oder dass sie das in der Röhre befindliche Gas unter Heliumbildung zersetzt haben; und die zahlreichen späteren Versuche über die Heliumbildung in Entladungsröhren[1]) sind grossenteils durch diese erste Auffindung von Helium in einer Röntgenröhre veranlasst worden.

3. Über die Trennung von Neon und Helium durch Adsorption an Glas.

Da die Zerlegung eines Gemisches von Neon und Helium in grösserem Massstabe nicht einfach ist — ein unbedingtes Erfordernis hierzu ist flüssiger Wasserstoff[2]) —, hat es etwas Überraschendes zu sehen, dass Glas nicht nur, wie im vorigen Abschnitt geschildert, bei höherer Temperatur eine Trennung der beiden Gase in kleinem Massstabe ausserordentlich leicht gestattet, sondern dass sogar bei gewöhnlicher Temperatur an jeder Glasoberfläche diese Trennung erfolgt. Folgende sehr einfach anzustellende Beobachtung lässt dies erkennen.

Man füllt ein Rohr mit dem Neon-Heliumgemisch aus Luft, das bei der Luftverflüssigung erhalten wird und in welchem die beiden Gase im „Luftverhältnis" vertreten sind (Neon : Helium = 3 : 1). Der Druck betrage einige Hundert Millimeter. Wenn man die Gase nach etwa 1stündigem Verweilen in der Röhre wieder abpumpt und dann das Glas erhitzt, so zeigt der erst beim Erhitzen abgegebene Anteil spektroskopisch ein sehr starkes Überwiegen des Heliums an. Das Helium wird also vom Glas durch Adsorption (oder „Absorption", oder „Lösung", es ist hier keine scharfe Trennung zu ziehen) viel stärker gebunden als Neon. Der Unterschied ist so gross, dass man bei fraktioniertem Austreiben des gebundenen Gases durch mehrmals wiederholtes Erhitzen, etwa vom dritten oder vierten Erhitzen an spektralreines Helium erhält. Glasröhren von 50 cm^2 Oberfläche halten etwa 10^{-6} bis 10^{-5} cm^3 Helium fest.

Diese Beobachtung legte den Verdacht nahe, dass auch aus atmosphärischer Luft Helium in stärkerer Menge als Neon an allen Glasflächen gebunden wird und dass bei nachträglichem Erhitzen auf diese Weise etwas Helium in die Apparatur gelangen kann, welches infolge Neonfreiheit seinen Ursprung aus der Luft nicht sofort verrät. Ver-

[1]) Siehe Heliumuntersuchungen, Mitteilung II. [2]) Siehe z. B. die Erörterung in dem vorzüglichen Buch von E. RABINOWITSCH, Die Edelgase (ABEGGS Handbuch der anorgan. Chem. IV/3, I. Teil, Hirzel 1928).

suche, die wir darüber anstellten, liessen anfangs diesen Verdacht als unbegründet erscheinen; Glasröhren, die an Luft gelegen hatten, gaben beim Erhitzen im Vakuum so wenig Helium ab, dass der Effekt nicht mit voller Sicherheit festzustellen war[1]). Diese Sachlage änderte sich aber, als wir nicht im Vakuum erhitzten, sondern in einer Wasserstoffatmosphäre. Wasserstoff hat eine bemerkenswerte Fähigkeit, Helium aus Glas „auszuspülen". Unter Benutzung dieser Tatsache lässt sich die fraktionierte Aufnahme von Helium aus der atmosphärischen Luft bei Zimmertemperatur unschwer nachweisen.

Es genügt dazu, dass man Glas, welches durch längeres Erhitzen in Wasserstoff von Helium völlig befreit worden ist, bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden an Luft liegen lässt; wenn man nun abermals in Wasserstoff erhitzt, wird ein Neon-Heliumgemisch mit sehr starker Heliumanreicherung abgegeben. Wir haben Röhren aus verschiedenen Glassorten (Thüringer Glas, Jenaer Geräteglas und Supraxglas) untersucht; sie hatten 1 mm Wandstärke und etwa 30 cm^2 Oberfläche. Alle verhielten sich sehr ähnlich. Sie gaben im ganzen etwa 10^{-7} bis 10^{-8} cm^3 Helium ab mit sehr wenig Neon; wurden sie fraktioniert erhitzt, so konnte beim zweiten Erhitzen eine Menge von etwa 10^{-8} cm^3 praktisch neonfreien Heliums getrennt aufgefangen werden. An grösseren Glasflächen, z. B. an Glaswolle, lässt sich der Effekt natürlich deutlicher zeigen. Statt durch Erhitzen kann das im Glas gelöste Helium auch durch elektrische Entladungen bei Wasserstoffüllung in Freiheit gesetzt werden, wofür in Mitteilung II Beispiele gebracht worden sind.

In noch stärkerem Masse tritt der Einfluss des Wasserstoffs auf das Freimachen von Helium in einem anderen Material als Glas hervor, nämlich in Asbest[2]). Dieser enthält, wie wohl alle Mineralien, von Natur etwas Helium[3]). Eine Probe käuflichen Asbests gab beim Auf-

---

[1]) In einzelnen Fällen ist es allerdings gelungen, durch Erhitzen neuer Glasröhren im Vakuum auf 300° bis zu 10^{-8} cm^3 Helium auszutreiben. [2]) Siehe die Dissertation von P. L. Günther, Berlin 1928. [3]) Herr H. Gehlen hat im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen das Verhalten verschiedener natürlicher Asbestvorkommen in bezug auf ihre Fähigkeit zur Heliumabgabe untersucht; er fand einen interessanten Unterschied zwischen Hornblendeasbest und Serpentinasbest. Ersterer gab beim Erhitzen auf 500° zwischen 10^{-5} und 10^{-4} cm^3 Helium pro Gramm Material ab, während der Serpentinasbest weniger als 10^{-8} cm^3 Helium in Freiheit setzte. Es sei betont, dass diese Heliummengen durch blosses Erhitzen gefunden wurden, und dass, um den absoluten Gehalt der beiden Asbestarten an Helium vergleichen zu können, noch Aufschlüsse gemacht werden müssen.

schluss mit Natrium-Kaliumcarbonat 10^{-3} cm³ Helium pro Gramm. Beim Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre von 3 mm Druck wurden 10^{-4} cm³ Helium in Freiheit gesetzt, beim Erhitzen in einer Atmosphäre von 3 mm Sauerstoff dagegen weniger als 10^{-9} cm³.

Wir glauben, dass die Erscheinung des „Ausspülens" von Helium aus Glas durch gleichzeitig vorhandenen Wasserstoff die Erklärung gibt für manche Versuche, bei denen scheinbar Helium neu entstanden ist. Jedenfalls trifft dies zu für Versuche, die wir selbst angestellt haben und die uns einige Zeit glauben liessen, dass mit Wasserstoff beladenes Palladium Helium in minimalen Spuren entstehen lässt. Der Gang dieser Versuche war folgender. In ein Glasröhrchen, welches auch beim Erhitzen keine Spur von Helium abgab, wurde Palladium gebracht und abwechselnd Wasserstoff und Sauerstoff eingeleitet und wieder abgepumpt. Es zeigte sich, dass, wenn Wasserstoff mit dem Palladium in Berührung gekommen war, beim Erhitzen Spuren von Helium auftraten, wenn aber Sauerstoff, dass dann auch beim Erhitzen nie Helium wahrzunehmen war. Dass das Palladium hier mitwirkte, glaubten wir besonders daraus schliessen zu können, dass inaktives Palladium, welches keinen Wasserstoff absorbierte, auch zu keiner Heliumentstehung Anlass gab. Und da das Palladium selber beim Lösen keine Spur Helium abgab, schien hier tatsächlich Neuentstehung von Helium in winzigen Beträgen vorzuliegen. Die nähere Untersuchung dieser Beobachtungen hat aber gezeigt, dass der Mechanismus folgender ist: Wenn das Palladium aktiv ist und Wasserstoff absorbiert, dann wird beim nachträglichen Erhitzen Helium aus den Glasröhren (die ohne Wasserstoff völlig heliumfrei scheinen) abgegeben; wenn das Palladium aber inaktiv ist, oder statt Wasserstoff Sauerstoff verwendet wird, bleibt das Helium im Glas gebunden.

Dieselbe Erscheinung des Auftretens von Helium bei Gegenwart von aktivem Palladium zeigt sich in noch stärkerem Masse, wenn das Palladium in Form von Palladiumasbest verwendet wird. Der im Palladium gebundene Wasserstoff setzt beim Erhitzen aus dem Asbest Helium in Freiheit, welches in Gegenwart von Sauerstoff oder im Vakuum auch bei starkem Erhitzen nicht entweicht.

Die einzigen Versuche also, die während unserer Nachprüfung der in der Literatur beschriebenen Heliumsynthesen einen positiven Effekt zu geben schienen, beruhten auf dem Ausspülen des Heliums durch Wasserstoff aus Glas oder Asbest. Nachdem auch diese Fehlerquelle

erkannt und ausgeschaltet war, verliefen alle Versuche bis hinunter zur Empfindlichkeitsgrenze von 10^{-10} cm³ Helium vollkommen negativ[1]).

4. Über das Verhalten von Helium gegen Palladium.

Die Eigenschaft, durch heisses Glas zu diffundieren, teilt das Helium mit dem Wasserstoff. Wasserstoff hat ausserdem bekanntlich die Fähigkeit, heisses Palladium — wie auch in geringer Menge andere heisse Metalle — zu durchdringen. Es schien von Interesse, die Frage zu prüfen, ob auch Helium diese Fähigkeit in nachweisbarem Grade besitzt. Dass keine grobe Durchlässigkeit von heissem Palladium für Helium vorhanden ist, haben schon RAMSAY und TRAVERS bewiesen[2]), und diese Ansicht wurde, nach gelegentlich geäusserten Zweifeln[3]), von DORN[4]) bestätigt. Immerhin glaubten wir, diese Versuche mit erhöhter Genauigkeit wiederholen zu sollen.

In einer Versuchsanordnung, ähnlich wie Fig. 2 in Heliumuntersuchungen I, S. 360, haben wir eine Palladiumkapillare $1^1/_2$ Stunden auf helle Rotglut erhitzt, während sie aussen von einer Atmosphäre reinen Heliums von 80 mm Druck umgeben war. (Das Helium war aus Monazitsand durch Erhitzen auf 900° hergestellt und durch Überleiten über heisses Kupferoxyd und mit flüssiger Luft gekühlte Kohle gereinigt.) Der Innenraum der Kapillare stand mit unserer Universalapparatur in Verbindung. Bei der Untersuchung der im Innern befindlichen Gase ergab sich, dass die durchgegangene Heliummenge jedenfalls 10^{-10} cm³ noch nicht erreicht hatte.

Eine wie scharfe Trennung des Heliums von Wasserstoff man auf diese Weise durchführen kann, zeigte sich besonders in folgendem Versuche. Wir setzen dem Helium im Aussenraum 700 cm³ Wasserstoff zu (wodurch der Partialdruck des Wasserstoffs rund 600 mm erreichte, neben einem Partialdruck des Heliums von 80 mm). Hierauf wurde die Palladiumkapillare wieder auf Rotglut erhitzt; der Wasserstoff diffundierte dabei durch das Palladium in unsere Universalapparatur und wurde hier in dem Unterwassercalciumofen (in der Fig. 1 der Mitteilung I mit 11 bezeichnet) gebunden. Während des 2 Stunden 20 Minuten dauernden Glühens der Palladiumkapillare wurde so der Wasserstoff fast quantitativ aus dem Kolben, der die Palladiumkapillare umgab, ausgesaugt. Nach Verbrennung der vom Calciumofen

[1]) Vgl. Heliumuntersuchungen. II, S. 191. [2]) W. RAMSAY u. M. W. TRAEVES, Proc. Royal Soc., London **61**, 267. 1897. [3]) A. JAQUEROD u. F. L. PERROT, Arch. Sc. Phys. Nat. Genève (4), **20**, 454. 1905. [4]) E. DORN, Physikal. Ztschr. **7**, 312. 1906.

nicht gebundenen letzten Reste Wasserstoff in dem Palladiumofen (10 in Fig. 1 der Mitteilung I) zeigte sich, dass keine nachweisbare Menge, sicher weniger als 10^{-9} cm³ Helium, durch das Palladium hindurchgegangen war, während dieses gleichzeitig von 700 cm³ Wasserstoff, also der 10^{12}fachen Menge, passiert worden ist. Die bekannte Methode, Wasserstoff durch Palladium von Sauerstoff und anderen aktiven Gasen zu trennen, kann demnach in aller Strenge auch zur Trennung des Wasserstoffs von Helium verwendet werden.

Bei dieser völligen Unfähigkeit des Palladiums, Helium diffundieren zu lassen, war von vornherein anzunehmen, dass es auch keine Fähigkeit besitzen würde, Helium in merklichem Masse zu adsorbieren oder zu lösen[1]). Tatsächlich zeigte sich, dass Palladium aus einem Gemisch von Neon und Helium das Helium nicht im geringsten stärker zu binden vermag als das Neon, ein Verhalten, das in völligem Gegensatz steht zu dem oben beschriebenen von Glas. Wir haben dies besonders scharf in der Weise bewiesen, dass ein Palladiumsalz in einer Atmosphäre von Neon und Helium (im Luftverhältnis) zu Palladiumschwamm zersetzt wurde. Dieser gab nach dem Abpumpen des Neon-Heliums zwar beim Erhitzen zuerst noch 10^{-8} cm³ Edelgas ab; aber Neon und Helium waren hier genau im gleichen Verhältnis vertreten wie in Luft. Bei einem zweiten Erhitzen wurde weder Neon noch Helium in merklicher Menge mehr abgegeben[2]). Ganz entsprechend enthält auch Palladiummetall, das jahrelang mit der Luft in Berührung war, kein Helium gelöst; wir haben dies dadurch geprüft, dass alte Palladiumreste in Königswasser unter Luftausschluss in der in Mitteilung V, S. 648 beschriebenen Apparatur gelöst wurden. Es war keine Spur Helium festzustellen.

Aus der Tatsache, dass Helium trotz seines kleinen Atomdurchmessers — der ihm offenbar das Diffundieren durch Glas so erleichtert — durch Palladium auch nicht im allergeringsten Betrage hindurchgehen kann, folgt für die Theorie der Diffusion von Wasserstoff durch Palladium, dass es sich hier nicht um ein Diffundieren wegen des kleinen Durchmessers des Wasserstoffatoms handelt, sondern dass hierbei die chemische Natur des Wasserstoffs und seine Neigung, sich mit Palladium zu vereinigen, die ausschlaggebende Rolle spielt.

---

[1]) Dies ist auch experimentell bereits von A. Sieverts und E. Bergner festgestellt worden (Ber. **45**, 2576. 1912). [2]) Vgl. dagegen oben die Versuche mit Glas. Asbest, der durch starkes Glühen in Wasserstoff heliumfrei gemacht worden ist, adsorbiert aus einem Neon-Heliumgemisch das Helium ebensowenig selektiv wie Palladium.

5. Zur Frage der Heliumverbindungen.

Wenn von Verbindungen des Heliums die Rede ist, so muss unterschieden werden zwischen ausserordentlich kurzlebigen, unter dem Einfluss elektrischer Entladungen sich bildenden und nur mit physikalischen Hilfsmitteln nachweisbaren Molekülen und chemischen Verbindungen im gewöhnlichen Sinn. Zu der ersteren Gruppe gehören die mit Sicherheit aus dem Heliumbandenspektrum zu erschliessenden Moleküle He_2 und die im Massenspektrum erscheinenden Verbindungen zwischen Helium und Wasserstoff HeH^+ und HeH_2^+, deren Lebensdauer praktisch nur von der Grössenordnung 10^{-8} Sekunden ist. Viel weniger gut bezeugt ist bisher die Existenz von Vertretern der zweiten Gruppe von Heliumverbindungen. MANLEY[1]) hat über zwei gasförmige Quecksilberhelide von der Zusammensetzung $HgHe$ und $HgHe_{10}$ berichtet; die Versuche, aus denen er seine Schlüsse zieht, können aber wohl noch nicht als völlig beweisend angesehen werden. Genauere Mitteilungen über eine beständige Heliumverbindung hat BOOMER gemacht; er fand zunächst Anhaltspunkte für die Bildung fester Verbindungen von Helium mit Quecksilber, Jod, Schwefel und Phosphor[2]); am eingehendsten untersucht wurde aber später[3]) eine Verbindung von Helium und Wolfram der Formel WHe_2. Diese ist nach BOOMER in dem schwarzen Niederschlag enthalten, der sich beim elektrischen Zerstäuben von Wolfram in einer Heliumatmosphäre bildet.

Von vornherein hätte man unter den hypothetischen Heliumverbindungen kaum an eine mit dem chemisch so wenig ausgezeichneten Wolfram gedacht. Wenn gerade diese aber tatsächlich dargestellt worden ist, so darf man wohl daraus schliessen, dass auch eine grössere Reihe anderer Heliumverbindungen existenzfähig sein muss. Nun besteht bei Verbindungen im festen Zustand, wie es z. B. das Wolframhelid ist, eine gewisse Schwierigkeit darin, zu entscheiden, ob tatsächlich eine stöchiometrische Verbindung vorliegt oder nur Okklusion des Heliums durch das zerstäubte Metall; leichter und eindeutiger lässt sich in der Regel der Verbindungscharakter beim Entstehen gasförmiger Reaktionsprodukte beweisen. Da nun Verbindungen des Heliums — soweit man sich heute theoretisch eine Vorstellung von ihnen machen kann — vermutlich dadurch zustande kommen, dass

[1]) J. J. MANLEY, Nature **114**, 861. 1924. **115**, 337 u. 947. 1925. **117**, 587. 1926. Philos. Mag. (6), **4**, 699. 1927. Siehe dagegen S. C. LIND und D. C. BARDWELL, Science **61**, 344. 1925. [2]) E. H. BOOMER, Nature **115**, 16. 1925. [3]) E. H. BOOMER, Proc. Royal Soc., London A **109**, 198. 1925.

das Helium in einem angeregten, wasserstoffähnlichen Zustand reagiert, so ist es vielleicht nicht zu kühn, anzunehmen, dass je nach der Natur des Verbindungsteilnehmers feste oder flüchtige Helide sich bilden, ebenso wie es feste und gasförmige Hydride gibt. Wir haben darum den Versuch gemacht, ob Helium, ebenso wie Wasserstoff, flüchtige Verbindungen mit Elementen zu geben vermag, die im natürlichen System ein bis vier Stellen vor einem Edelgas stehen.

Zur Darstellung der flüchtigen Hydride ist eine bestimmte Methode allgemein anwendbar, nämlich die Zerstäubung des betreffenden Elements durch elektrische Entladungen in einer Wasserstoffatmosphäre unter Zusatz von Kohlenwasserstoffen als Katalysator[1]). Da bei den Heliumverbindungen auf Grund sowohl der erwähnten theo-

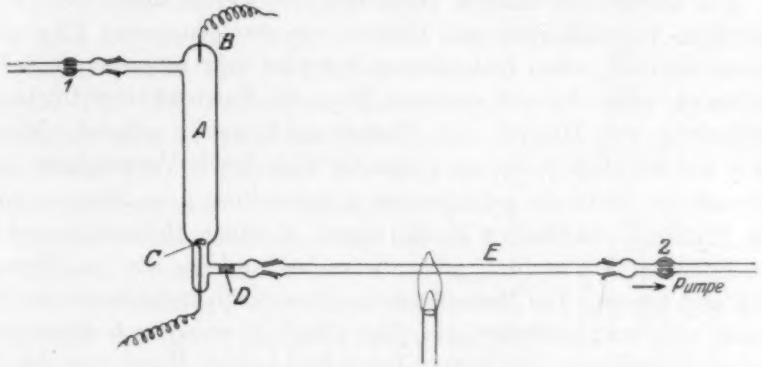

Fig. 1.

retischen Überlegungen wie der Versuche von MANLEY und BOOMER gerade elektrische Anregung der Atome eine Vorbedingung sein dürfte, schien sich diese Methode zur Prüfung auf die Existenz von gasförmigen Heliumverbindungen besonders zu empfehlen. Wir haben folgende Versuche ausgeführt (siehe Fig. 1).

Durch die mit den Platinelektroden *B* und *C* versehene Entladungsröhre *A* wurde in langsamem Strom Helium unter vermindertem Druck durchgeleitet; Strömungsgeschwindigkeit sowie Druck konnte durch entsprechende Änderung in der Stellung der Glashähne 1 und 2 bei den einzelnen Versuchen variiert werden. Auf die scheibenförmige, aus Platindraht gebildete Elektrode *C* wurde das zu untersuchende Element in grob gepulvertem Zustand aufgetragen, und bei

[1]) F. PANETH, M. MATTHIES und E. SCHMIDT-HEBBEL, Ber. 55, 775. 1922.

einzelnen Versuchen ausserdem als Katalysator ein Stückchen Kautschuk[1]). Als zu zerstäubende Elemente haben wir verwendet Arsen, Antimon, Blei, Germanium, Selen und Jod. Alle diese Stoffe geben, wenn die Entladung in Wasserstoff vorgenommen wird, sofort deutliche Spiegel in der als MARSHsche Röhre dienenden Quarzröhre *E*, auch wenn durch Einschaltung eines Wattefilters bei *D* dafür Sorge getragen ist, dass kein Staub, sondern nur eine gasförmige Verbindung des betreffenden Elementes in das Quarzrohr gelangen kann. Wenn wir aber statt Wasserstoff Helium verwendeten, traten unter den gleichen Bedingungen gar keine oder nur so extrem schwach sichtbare Spiegel auf, dass die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, sie auf Hydridbildung durch letzte Spuren von Wasserstoff zurückzuführen[2]).

Wir würden aus unseren Versuchen den Schluss ziehen, dass keine flüchtigen Verbindungen von Helium mit den genannten Elementen darstellbar sind, wenn nicht inzwischen eine sehr interessante Arbeit erschienen wäre, die auf anderem Wege die Existenz einer flüchtigen Verbindung von Helium und Wismut zu beweisen scheint. MORRISON[3]) hat kürzlich mitgeteilt, dass es ihm durch Verwendung einer radioaktiven Methode gelungen ist festzustellen, dass Wismut unter dem Einfluss elektrischer Entladungen in einer Heliumatmosphäre eine flüchtige Verbindung gibt, die nichts anderes als das Wismuthelid sein könne. Die Methode der radioaktiven Indikatoren ist fast immer viel empfindlicher als die üblichen analytisch-chemischen Nachweisverfahren; dies gilt in besonders hohem Masse von der von MORRISON gewählten Anwendungsart, da er kein Elektroskop, sondern einen Szintillationsschirm zum Nachweis der radioaktiven Wismutverbindung verwendet hat. Mit diesem Verfahren ist es bekanntlich sogar möglich, einzelne radioaktive Atome zu erkennen.

Den Widerspruch zwischen den Resultaten von MORRISON und den unseren kann man daher so zu erklären versuchen, dass es ihm möglich gewesen sei, Spuren von Heliumverbindungen zu entdecken, die zu gering sind, um deutliche Spiegel in der MARSHschen Röhre zu ergeben. Allerdings sollte man erwarten — wenn die oben angenommene Analogie zwischen Heliden und Hydriden zu Recht besteht —,

[1]) Siehe Ber. **50**, 779. 1922. [2]) Das Helium war einer uns von der Deutschen Gasglühlicht-Auergesellschaft (Oranienburg) in freundlichster Weise zur Verfügung gestellten Bombe entnommen und durch Überleiten über eine lange Schicht heisses Kupferoxyd möglichst weitgehend von Wasserstoff befreit worden. [3]) D. M. MORRISON, Nature **120**, 224. 1927.

dass die Fähigkeit des Arsens, ein Helid zu bilden, um so viel grösser als die des Wismuts ist, dass wir wenigstens bei Arsen auch mit unserer Methode einen Erfolg hätten sehen sollen. Und es ist auch nicht zu vergessen, dass die ausserordentliche Empfindlichkeit der gewählten radioaktiven Methode gewisse Gefahren in sich birgt; so ist es sicher nicht leicht, das Helium so vollständig von Wasserstoff zu befreien, dass der Rest nicht noch ausreicht, die unwägbar geringe Menge der Thorium-*C*-Atome, deren Szintillieren beobachtet wurde, in das Hydrid zu verwandeln. Und selbst wenn das eingeleitete Helium genügend wasserstofffrei ist, besteht noch die Gefahr, dass die — elektrodenlose — Entladung aus den Glaswänden Wasserstoff in Freiheit setzt, so dass auch auf diesem Wege an Stelle des gesuchten Helids ein Hydrid entstehen könnte. Um diese Bedenken ganz auszuschliessen, wäre es jedenfalls erwünscht, dass ebenso wie die Existenz des Wismutwasserstoffs zwar durch radioaktive Methoden zuerst festgestellt, dann aber mit gewöhnlichem Wismut verifiziert worden ist, auch die Verbindung des Wismuts mit Helium nicht nur durch die Szintillationsbeobachtungen sehr wahrscheinlich gemacht, sondern auch noch durch die Darstellung grösserer Mengen endgültig bewiesen würde.

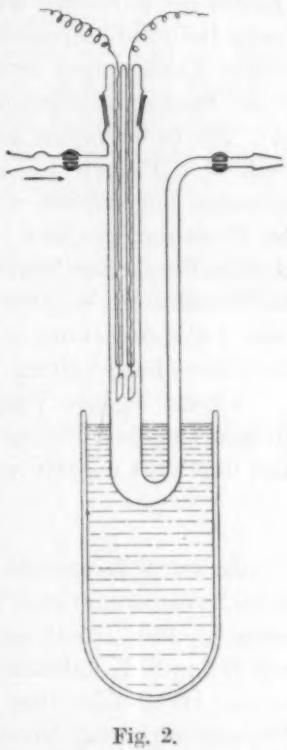

Fig. 2.

Es sei erwähnt, dass wir auch Versuche darüber angestellt haben, ob Helium unter der Einwirkung von Entladungen sich mit Chlor zu einer gasförmigen Verbindung vereinigt. Hier ist, wegen der Flüchtigkeit des Chlors, eine Untersuchung mittels Spiegelbildung in der MARSHschen Röhre nicht möglich; wohl aber ist zu erwarten, dass sich eine solche Verbindung aus Helium und Chlor bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensieren lässt; durch nachträgliches Wiederauftauen und Zersetzen in die beiden gasförmigen Bestandteile müsste sich dann das Helium nachweisen lassen. Unsere Versuchsanordnung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Zwischen den beiden in das U-Rohr eingeschmolzenen Platinelektroden liessen wir eine Glimmentladung

übergehen, während gleichzeitig ein Gasstrom, bestehend aus Helium und Chlor in wechselndem Verhältnis, in der angedeuteten Richtung hindurchstrich. Der untere Teil des U-Rohres, unmittelbar unterhalb der Elektroden, tauchte in flüssige Luft, um eine eventuell in der Entladungsbahn gebildete Verbindung möglichst rasch auszufrieren. Nachdem die Entladung einige Zeit in Gang gewesen war, wurde das U-Rohr mit Hilfe der beiden Glashähne verschlossen und an unsere Apparatur zum Heliumnachweis angesetzt; nach völligem Evakuieren des U-Rohres wurde das Kühlbad entfernt und die hypothetische Helium-Chlorverbindung nun durch Erhitzen oder erneute elektrische Entladungen zersetzt und in die Analysenapparatur geleitet. In der Spektralkapillare war stets 10^{-7} bis 10^{-6} cm³ Helium nachweisbar. Kontrollversuche zeigten aber, dass ebenso grosse Heliümmengen auch in U-Rohren festgehalten wurden, ohne dass elektrische Entladungen angewendet wurden oder ohne dass dem Helium während der Entladungen Chlor beigemischt war. Das Helium wird demnach nicht in Form einer chemischen Verbindung mit Chlor durch das Kältebad kondensiert, sondern nur durch die oben (in Abschnitt 3) beschriebene, für das Helium so typische Adsorptions- und Lösungswirkung des Glases festgehalten.

Unsere eigenen Versuche, die Existenz von chemischen Verbindungen zwischen Helium und anderen Elementen nachzuweisen, sind also durchaus negativ verlaufen.

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, dass Glas auch schon bei Zimmertemperatur in nachweisbarem Grade für Helium durchlässig ist. Wenn das Helium unter $^1/_2$ Atm. Druck steht, gehen durch 1 cm² Fläche eines Glases von 0·5 mm Wandstärke pro Stunde rund 10^{-11} cm³ Helium hindurch. Die Gefahr, dass das in der Luft enthaltene Helium schon bei Zimmertemperatur in störendem Betrag durch die Glaswandungen einer Vakuumapparatur eindringt, besteht bei dem geringen Partialdruck des Heliums der Atmosphäre nur im Fall sehr lange dauernder und sehr empfindlicher Versuche.

Bei höherer Temperatur steigt die Durchlässigkeit des Glases für Helium sehr bedeutend. Da die Durchlässigkeit für Neon viel geringer bleibt, lässt sich aus atmosphärischer Luft mittels einmaliger Diffusion durch heisses Glas praktisch neonfreies Helium darstellen.

Nicht nur durch Diffusion, sondern auch durch Adsorption bzw.

Lösung ist Glas imstande, aus einem Neon-Heliumgemisch oder aus atmosphärischer Luft das Helium vom Neon zu trennen. In Glas gelöstes Helium lässt sich durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre besser austreiben als durch Erhitzen im Vakuum.

In völligem Gegensatz zu der grossen Durchlässigkeit von heissem Glas für Helium steht die absolute Undurchlässigkeit von rotglühendem Palladium. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Helium und Wasserstoff erfolgt eine scharfe Trennung der beiden Gase; die durch das Palladium hindurchgegangenen Mengen Wasserstoff und Helium verhielten sich in einem Versuch mindestens wie 10^{12} zu 1.

Es wurden Versuche gemacht, analog zu den von anderen Seiten beschriebenen „Heliden" des Quecksilbers, Jods, Schwefels, Phosphors und Wolframs Verbindungen des Heliums mit Arsen, Antimon, Blei, Germanium, Selen, Jod und Chlor herzustellen. Es wurden keinerlei Anzeichen für die Existenzfähigkeit dieser Helide gefunden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Gewährung von Mitteln für diese Untersuchung ergebenst gedankt.

Elektrolytische Leitfähigkeit von Kristalloberflächen und Lockerionenleitung fester Salze.

Von

O. Blüh und W. Jost.

(Eingegangen am 31. 8. 28.)

Am Beispiel des α-AgJ wird gezeigt, dass das elektrolytische Leitvermögen gut leitender Salze nicht merklich durch Grenzflächen beeinflusst wird. Man muss daraus schliessen, dass die Leitfähigkeit dieser Salze nicht durch innere Grenzflächen bedingt ist.

Nach SMEKAL[1]) ist die elektrolytische Stromleitung in festen Salzen durch die Anwesenheit von Lockerstellen, Störungen des idealen Kristallgitters bedingt; im Idealkristall findet nur sehr selten ein Platzwechsel der Bausteine statt.

Die Analyse der empirisch gefundenen Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit fester Salze führt zu einer Formel[2]):

$$\varkappa = B\left(N_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + N_2 e^{-\frac{E_2}{kT}}\right)$$

wobei meistens $E_1 : E_2 \sim 1 : 2 - 2{\cdot}5$, $N_1 : N_2 \sim 10^{-6}$ ist. B ist proportional der Wanderungsgeschwindigkeit der Ladungsträger. Die beiden Summanden in der Klammer sind so zu deuten, dass man eine geringe Zahl leicht ablösbarer Ionen hat (Ablösearbeit E_1), die das Glied $N_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}$ liefert, und eine grosse Zahl schwer ablösbarer Ionen (Ablösearbeit E_2), denen der zweite Summand Rechnung trägt. Beide Ionenarten bewegen sich, einmal abgelöst, mit der gleichen Beweglichkeit entlang den Lockerstellen.

Identifiziert man N_2 mit der Zahl der insgesamt vorhandenen Ionen, so sind N_1-Ionen, das ist etwa der Bruchteil 10^{-6} aller Ionen besonders leicht ablösbar, es sind Lockerionen, wie sie nach SMEKAL die Ionen an inneren Grenzflächen des Kristalls darstellen. Für die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen im Feld 1 Volt pro Zentimeter errechnet man dann Werte von der Grössenordnung 10^3 cm/Sek., also etwa 10^6fach grösser als die von Ionen in wässeriger Lösung.

---

[1]) A. SMEKAL, Physikal. Ztschr. **26**, 707. 1925. Z. Physik **36**, 288. 1926. **45**, 869. 1927. [2]) A. SMEKAL, Z. techn. Physik 8, 561. 1927. Wien. Anz. Nr. 8. 1928. Nr. 11. 1928.

In vielen Fällen genügt zur Darstellung der Leitfähigkeit über ein beträchtliches Temperaturgebiet eine eingliedrige Formel; man kann dann fast immer aus dem Zahlenwert der auftretenden Konstanten entscheiden, mit welchem der beiden Glieder man es zu tun hat.

Sind die Lockerionen Ionen an inneren Grenzflächen, den Wänden der Gitterporen des Kristalls, so sollte man einen Einfluss der äusseren Grenzflächen auf die Leitfähigkeit erwarten, und zwar müsste dieser Einfluss stark werden, wenn die Zahl der an äusseren Oberflächen befindlichen Ionen gleich oder grösser ist, als die der, für die Leitfähigkeit in Frage kommenden, Lockerionen, also gleich oder grösser als der Bruchteil 10^{-6} aller Ionen. Man müsste also starke Oberflächeneffekte erwarten, wenn man die Leitfähigkeit von Schichten misst, die weniger als 10^6 Moleküllagen enthalten. Bei 10^3 Gitterebenen müsste die Leitfähigkeit etwa 10^3fach grösser sein, als man sie aus der dicker Schichten berechnet, sofern man annimmt, dass die sämtlichen Ionen der äusseren Oberfläche als Lockerionen zu rechnen sind. Aber selbst wenn nur wenige Prozent oder Promille der Oberflächenionen für die Leitfähigkeit in Frage kämen, müsste man noch eine beträchtliche Leitfähigkeitserhöhung beobachten. Diese müsste bei allen Salzen von derselben Grössenordnung sein, sofern man nur ein Temperaturgebiet wählt, in dem Lockerionenleitung vorherrscht, also nur der erste Summand in der Leitfähigkeitsformel in Frage kommt. Man kann daher zur Messung gutleitende und bequem zu handhabende Substanzen aussuchen, bei denen durch Verunreinigungen und die Art der Vorbehandlung das Leitvermögen nahezu unbeeinflusst bleibt. Bei schlechtleitenden Substanzen ist nach den vorliegenden Messungen, die bei polykristallinem Material ein höheres Leitvermögen als bei Einkristallen ergeben[1]), durchaus mit einem Oberflächeneffekt zu rechnen, dessen exakte Messung aber experimentell sehr schwierig sein dürfte. Da aber vom Standpunkt der Smekalschen Theorie kein qualitativer Unterschied zwischen gutleitenden und schlechtleitenden Verbindungen besteht, so war es von besonderem Interesse, ein extrem gut leitendes Salz zu untersuchen und so zu entscheiden, ob tatsächlich auch bei diesem das Leitvermögen durch innere Grenzflächen hervorgerufen ist. Wir wählten dazu das Jodsilber in der oberhalb 144·6° beständigen α-Modifikation, dessen Überführungszahlen[2]), Leitfähig-

[1]) v. Hevesy, Z. Physik **10**, 80. 1922. Tammann und Veszi, Z. anorgan. Chem. **150**, 355. 1926. Phipps, Lansing, Cooke, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 112. 1926.
[2]) Tubandt und Lorenz, Z. physikal. Chem. **87**, 513. 1914.

keit[1]) und Selbstdiffusion[2]) von TUBANDT und Mitarbeitern gemessen sind, und in dem nach SMEKAL[3]) ausschliesslich Lockerionen wandern.

Wir stellten Jodsilberschichten her durch Jodieren von auf Glimmer befindlichen Silberschichten[4]). Bei den Vorversuchen bestanden diese Schichten aus Blattsilber oder chemisch niedergeschlagenem Silber, bei den endgültigen Versuchen waren sie durch Kathodenzerstäubung gewonnen. Zur Messung wurden sie an den Enden zwischen Messingplatten eingeklemmt, unter Zwischenlage von Blattsilber. Das Versuchssystem befand sich in einem Glasrohr, das mit einem Ölbad beheizt wurde und auf Hochvakuum gepumpt werden konnte. Die Messung erfolgte in der WHEATESTONEschen Brückenanordnung mit Wechselstrom und Telefon.

Die Dicken der untersuchten Schichten lagen zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-5}$ cm; sie wurden durch Wägen bestimmt. In keinem Falle wurde innerhalb der Messgenauigkeit ein Einfluss der Oberfläche auf die Leitfähigkeit erkannt, wie aus der folgenden Tabelle, die die Versuche an den dünnsten Schichten enthält, zu sehen ist. Darin sind neben den gemessenen Widerständen die Werte angegeben, die man berechnet unter der Voraussetzung, dass sämtliche Oberflächenionen Lockerionen sind; ausserdem ist unter Schichtdicke ber. angegeben die Schichtdicke, die man aus dem gemessenen Widerstand und der bekannten Leitfähigkeit dicker Schichten errechnet.

Tabelle.

Temperatur in Grad	Breite der Schicht in Zentimeter	Länge der Schicht in Zentimeter	Schichtdicke in Zentimeter	Schichtdicke ber. in Zentimeter	$W_{gef.}$ Ω	$W_{ber.}$ Ω
180	0·9	1·4	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}32 \cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}0 \cdot 10^{4}$	32
175	0·8	1·4	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$0{\cdot}83 \cdot 10^{-5}$	$14{\cdot}5 \cdot 10^{4}$	37
213	1·1	1·4	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-5}$	$6{\cdot}2 \cdot 10^{4}$	24
223	1·2	1·4	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$0{\cdot}89 \cdot 10^{-5}$	$7{\cdot}8 \cdot 10^{4}$	22

Dass die berechnete Schichtdicke immer nur etwa zwei Drittel der gemessenen beträgt, ist verständlich, da man durch Inhomogenitäten der Schicht immer den Widerstand etwas zu gross findet; auch ist die Grösse der Schichtdicke mit einem merklichen Fehler behaftet. Aber

[1]) TUBANDT, Z. anorgan. Chem. **115**, 105. 1921. [2]) W. JOST, Diss. Halle 1926. [3]) A. SMEKAL, Wien. Anz. Nr. 11. 1928. [4]) Diese Methode wurde für Leitfähigkeitsmessungen fester Salze zuerst angewandt von BAEDEKER, Ann. d. Phys. 22, 749. 1907.

wenn man auch die gemessenen Leitfähigkeiten nur bis auf einen Faktor 2 als sicher annähme, so liesse die Messgenauigkeit trotzdem den Schluss zu, dass nur weniger als $1\,^0/_{00}$ aller Oberflächenionen mit einer den Lockerionen entsprechenden Beweglichkeit wanderungsfähig sind. Der Einwand, den man machen könnte, dass auf äusseren Grenzflächen die Ionenbeweglichkeit durch adsorbierte Gase behindert sei, scheint uns nicht stichhaltig, erstens weil wir unsere Messungen sowohl im Hochvakuum als auch an der Luft ausführten und dabei keinerlei Unterschied im Widerstand der Schichten bemerkten, zweitens weil die Gitterporen ein bis an die äusseren Grenzflächen reichendes, zusammenhängendes System bilden müssten, in welchem mit Sicherheit okkludierte Gase vorhanden sein werden. Dass auf dem Wege über Gitterporen ein Austausch von Gasen aus dem Innern fester Salze mit dem Aussenraum stattfinden kann, muss ja wohl nach den Untersuchungen von O. Hahn[1]) über das Emanierungsvermögen angenommen werden.

Mit Sicherheit glauben wir aus unseren Messungen schliessen zu dürfen, dass die Leitfähigkeit des $\alpha - AgJ$ (und damit wohl auch der analogen Verbindungen $\alpha - CuJ$, $\alpha - CuBr$, $\alpha - Ag_2S$, $\alpha - Cu_2S$ und vielleicht noch einiger anderer Salze) nicht an das Vorhandensein von Gitterporen geknüpft ist. Die weitere Frage, ob man sich nun nur unter den Lockerstellen etwas anderes vorzustellen hat als Grenzflächen, oder ob die Leitfähigkeit überhaupt nicht durch Lockerstellen verursacht ist, möchten wir offen lassen. Für die letztere Alternative hatten sich ja früher der eine von uns[2]) und v. Hevesy[3]) und Rienaecker entschieden. Wenn die an den zitierten Stellen vorgebrachten Argumente auch nicht zwingend sind, so spricht doch noch ein weiterer Umstand für diese Auffassung: Die Leitfähigkeit der genannten Salze ist sehr gut reproduzierbar und nahezu unabhängig von kleinen Zusätzen; das ist schwer verständlich, wenn sie durch Lockerstellen bedingt sein soll, deren Ausbildung mehr oder weniger zufällig ist, wäre aber notwendig, wenn eine reversible thermische Auflockerung des Kristallgitters für die Leitfähigkeit verantwortlich wäre, wie das v. Hevesy annahm. Andererseits bringt Smekal[4]) wichtige Argumente für einen Lockerstellenmechanismus der Leitfähigkeit des $\alpha - AgJ$ usw. bei.

[1]) O. Hahn, Ann. d. Chem. **462**, 174. 1928. [2]) W. Jost, Diss. Halle 1926. [3]) G. v. Hevesy und W. Rienaecker, Ann. Phys. **84**, 674. 1927. [4]) A. Smekal, Wien. Anz. Nr. 11. 1928.

Herrn Dr. LAU von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt danken wir dafür, dass er uns seine Apparatur zur Kathodenzerstäubung zur Verfügung stellte.

Besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. BODENSTEIN, der uns die Hilfsmittel des Instituts überliess.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sei gedankt dafür, dass sie dem einen von uns die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

„Über Explosionstemperaturen von Gasgemischen bei verschiedenem Druck."

Von

A. B. Sagulin.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 9. 28.)

In seiner Arbeit „Zur Theorie des Verbrennungsprozesses" hat SEMENOFF[1]) gezeigt, dass bei der Temperatur T ein minimaler Druck Pm des Gemisches vorhanden sein muss, unterhalb dessen eine Selbstentzündung unmöglich ist.

Die Verbindung zwischen dem minimalen Druck Pm und der absoluten Temperatur T wurde von ihm durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\lg \frac{Pm}{T} = \frac{A}{T} + B, \tag{1}$$

wo T die absolute Temperatur, A und B gewisse Konstanten sind. Die Grösse B hängt von der Zusammensetzung des Explosionsgemisches, den Gefässdimensionen und der Beimischung eines inerten Gases ab. Die Konstante A darf nicht von den Versuchsbedingungen abhängen und muss eine Grösse sein, welche für den gegebenen Prozess charakteristisch ist.

Die Abhängigkeit der Explosionstemperatur der Gasgemische vom Druck wurde hauptsächlich von DIXON[2]) und anderen Autoren entdeckt und erforscht, für die Gemische $H_2 + O_2 . CH_4 + O_2$ und andere. Aus den Ergebnissen von DIXON ist ersichtlich, dass die Explosionstemperatur der Gasgemische ein Maximum bei einem Druck P^* besitzt. Für das Gemisch $H_2 + O_2$ entspricht dieses Maximum dem Druck der Mischung von 1000 mm, für das Gemisch $CH_4 + O_2$ ist $P^* = 200$ mm. Dies widerspricht der Gleichung (1), welche einen ununterbrochenen Anstieg von T mit Verringerung von Pm ergibt. Es muss indessen der Umstand berücksichtigt werden, dass alle Ergebnisse von DIXON betreffs Abhängigkeit P von T einer bestimmten Verzögerung τ zwischen Eintritt des Gases und seiner Explosion zugeschrieben werden. Dieser Verzögerungszeitraum τ ist, wie aus den Ergebnissen von

[1]) SEMENOFF, Z. Physik 285, 571. 1928. [2]) DIXON, Explosive Reaktion in gaseous Media. Gen.-Diskussion. FARADAY Soc. 1926.

Dixon ersichtlich, bei gegebenem P um so geringer, je höher die Temperatur ist.

Die Gleichung (1) ist nur bei minimalen Werten von Pm bei gegebener T angebracht. Die Werte Pm, die für einen gegebenen Verzögerungszeitraum τ gefunden werden, werden schon nicht mehr minimal sein, und werden sich, je nach der Wahl des Verzögerungszeitabschnitts, verändern. Um die Ergebnisse von Dixon in die Gleichung (1) einzuschliessen, ist es notwendig, dieselben zu einem gewissen maximalen Wert der Verzögerung τ zu extrapolieren.

Auf den Fig. 1 und 2 sind Kurven angeführt, welche auf Grund von Dixons Ergebnissen gezeichnet worden sind, und welche die Ex-

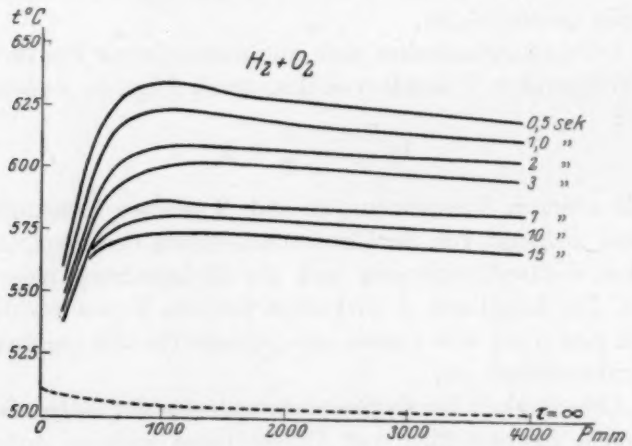

Fig. 1.

plosionstemperatur mit dem Druck des Gemisches bei verschiedenen Werten von τ verbinden.

Aus Fig. 2 ist zu ersehen, dass bei Zunahme des Zeitabschnitts τ die höchst seltsame Erscheinung des Maximums verschwindet. Bei Methan und Sauerstoff verschwindet es vollständig bei Verzögerungen von mehr als 1 Sekunde. Für die Gemische H_2 und O_2 verwischt es sich allmählich und verschwindet wahrscheinlich erst bei $\tau = \infty$. Leider ist es nicht möglich, Dixons Ergebnisse bis $\tau = \infty$ exakt zu extrapolieren. Solch eine Extrapolation kann nur annähernd ausgeführt werden. Der annähernde Charakter der dabei erhaltenen Kurven ist durch punktierte Linien dargestellt. Auf diese Weise ist es möglich, einen Anstieg von Pm mit Temperaturverringerung in beiden Fällen

zu konstatieren. Eine quantitative Verifikation der Gleichung (1) auf Grund von DIXONS Ergebnissen ist aber leider nicht möglich. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist daher eine experimentelle Nachprüfung der Gleichung (1).

§ 1. Methode.

Von allen existierenden Methoden zur Bestimmung der Explosionstemperatur wurde von uns die Methode der Einführung des Explosionsgemisches aus einem kühlen in ein heisses, vorher evakuiertes Gefäss gewählt. Diese Methode erzielt: 1. eine ganz bestimmte Zu-

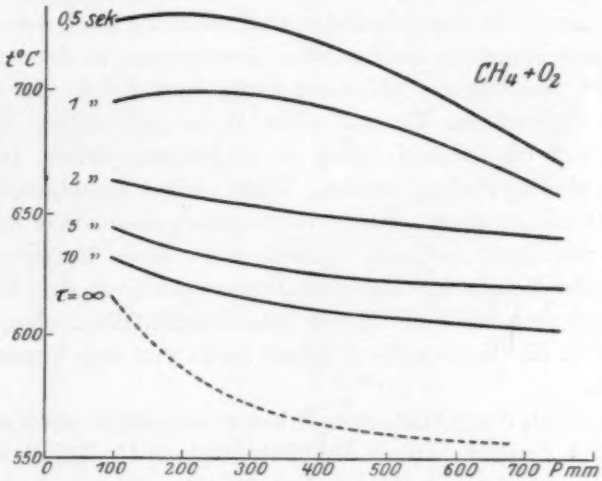

Fig. 2.

sammensetzung und Homogenität des Gasgemisches; 2. eine äusserst rasche Durchwärmung des Gemisches bis zur Temperatur der Wände des Apparats, dank der turbulenten Bewegung bei der Einführung; 3. einen raschen Ausgleich der Drucke in beiden Gefässen, dank dem weiten Hahn. Eine analoge Methode wurde von WHITE und PRICE[1]) angewandt. Diese Autoren wiesen darauf hin, dass bei dieser Methode die Explosionsursache die Kompression des Gases beim Anstoss desselben an die Wand des evakuierten Gefässes ist. Diese Erscheinung konnte bei unseren Versuchen nicht festgestellt werden, da die Explosion gewöhnlich mit einer Verzögerung von 1 bis 200 Sekunden

[1]) WHITE und PRICE, J. Chem. Soc. London **115**, 1462. 1919.

nach Eintritt des Gases stattfindet. Die Autoren weisen ferner darauf hin, dass die Explosionstemperatur von der Eintrittsgeschwindigkeit des Gases ins Gefäss abhängt, und zwar muss die Temperatur zur Explosion um so höher sein, je geringer die Geschwindigkeit ist. Diese Erscheinung ist ebenso auch von uns beobachtet worden. Die Ursache derselben (in Übereinstimmung mit der Meinung obenerwähnter Autoren) ist der Umstand, dass der Druck beim Eintritt des Gases ins Gefäss sich allmählich der Grösse Pm nähert, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit ständig anwächst, und auf diese Weise der Wert von Pm erhöht wird. Bei Einlass des Gemisches durch eine dünne Kapillare (d =0·1 bis 0·2 mm) wird eine Explosion im üblichen Sinne des Worts nicht beobachtet, und die stattgefundene Entflammung kann man nur nach der nur einen Augenblick dauernden Verzögerung in der Angabe des Manometers beurteilen. Bisweilen kann man dabei eine schwache Explosion beobachten. Die auf diese Weise gefundenen Werte von Pm sind zwei bis dreimal höher als diejenigen, welche bei Einlass durch den Hahn erhalten werden. Trotz einiger Unbequemlichkeiten dieser Methode ist diese letztere vollkommen anwendbar zur Lösung der oben gestellten Aufgabe. Als Beweise dieser Tatsache dienen: 1. eine äusserst günstige Reproduktionsmöglichkeit der Ergebnisse; 2. alle Ergebnisse für verschiedene Mischungen entsprechen der Gleichung (1); 3. die Konstante A hängt nicht von den Versuchsbedingungen ab.

Hinsichtlich der Konstanten B kann festgestellt werden, dass die letztere stark variiert, je nach der Eintrittsgeschwindigkeit, und daher ist es nicht möglich, die Ergebnisse für die Abhängigkeit von Pm im Verhältnis zum Durchmesser des Gefässes als endgültige zu betrachten.

Anordnung.

Im Gefäss C befindet sich ein Explosivgemisch bestimmter Zusammensetzung. Das Gefäss E wird durch einen elektrischen Ofen erwärmt, dessen Temperatur konstant erhalten und die Temperatur des Gefässes durch das Thermoelement T bestimmt wird. Die Gefässe E und D werden mit Ölpumpen nach GAEDE bis zu 0·1 mm ausgepumpt. Darauf werden die Hähne e und g geschlossen, und ins Gefäss D wird ein Gasgemisch eingeführt, bis zu einem gewissen, am Quecksilbermanometer M abgelesenen Druck. Darauf öffneten wir rasch den Hahn g und beobachteten die Explosion im Gefäss E. Auf diese Weise ist es möglich, ganz genau den Druck zu bestimmen, bei welchem

die Explosion stattfindet. Die Beoabchtung der Explosion selbst fand in einem dunklen Zimmer statt, jedoch war sie bei einem Druck von 15 bis 20 cm so deutlich wahrnehmbar, dass die Beobachtung auch bei Licht ausgeführt werden kann; bei einem sehr hohen Druck platzt gewöhnlich das Gefäss *D*. Die Feststellung von *Pm* wird auf die folgende Weise ausgeführt: Nach Fixierung der Temperatur mittels eines Thermoregulators und Pyrometers *V* wird eine Reihe von Verscuhen bei verschiedenem Druck *P* des Gemisches ausgeführt, wobei man die Druckgrenzen, in welchen die Explosion stattfindet oder nicht stattfindet, allmählich einander nähert. Auf diese Weise wird der minimale Druck *Pm*, der gegebenen Temperatur *T* entsprechend, mit einer

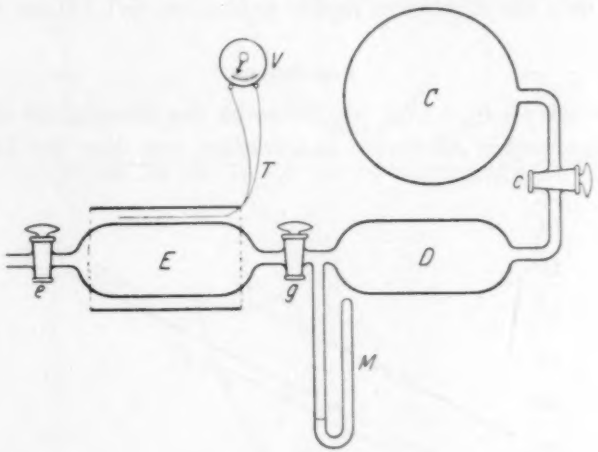

Fig. 3.

Genauigkeit von 1 bis 4 mm festgestellt. Eine der häufigsten Fehlerquellen bei dieser Methode ist folgende seltsame Tatsache: Wenn einmal im Gefäss *E* die erste Explosion zustande kam, so findet die zweite Explosion, trotz vorhergehendem Auspumpen des Gefässes, bei einem bedeutend geringerem Druck statt als im ersten Fall. Für Gemische von Kohlenwasserstoff mit Sauerstoff und für Chlormonoxyd macht sich dieser Einfluss wenig bemerkbar, indem er den Explosionspunkt nur um 1 bis 2 cm senkt, bei einem allgemeinen Druck von 40 bis 50 cm. Bei Gemischen jedoch von $CS_2 + O_2$ und $H_2 + Cl_2$ spielt dieser Einfluss eine grosse Rolle, da er den Explosionspunkt bisweilen um 10 bis 20 cm erniedrigt. Dieser Einfluss der vorhergehenden Explosion hält im Falle von $H_2 + Cl_2$ im Laufe von 10 bis 15 Minuten

an, worauf er alsdann verschwindet. Er kann durch Auspumpen des Gefässes bis zu 10^{-5} bis 10^{-4} mm beseitigt werden, ebenso durch Ausspülung des Gefässes mit Luft oder einem Explosivgemisch, wonach der Druck Pm seine ursprüngliche Höhe wieder erreicht. Interessant ist es zu bemerken, dass diese Erscheinung im Gemisch H_2 und Cl_2, bei Chlorüberschuss, kaum zu beobachten ist, während bei Gemischen mit einem Wasserstoffüberschuss der Explosionsdruck bis auf 20 cm sinkt. Hinsichtlich des Verzögerungsintervalls muss bemerkt werden, dass für Mischungen von Kohlenwasserstoff und CS_2 mit O_2 die Verzögerung eine recht bedeutende ist (von 1 bis 200 Sekunden) für Gemische von $Br_2.Cl_2+H_2$ jedoch ist die Verzögerung kaum wahrzunehmen, und die Explosion findet momentan bei Öffnen des Hahns statt.

Ergebnisse.

1. Gemisch H_2+Cl_2. Die Methodik der Messung ist dieselbe wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, nur dass der Versuch bei

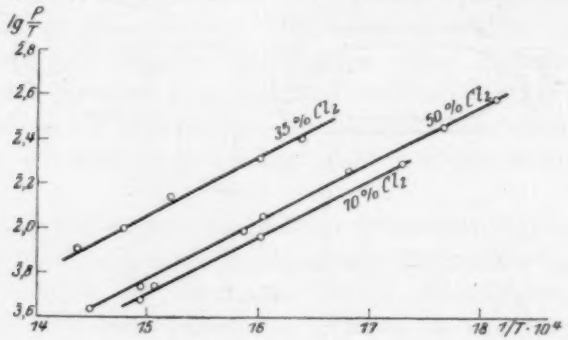

Fig. 4.

roter Beleuchtung ausgeführt wird, wobei zwischen das Gefäss und der Pumpe eine Falle mit flüssiger Luft zwecks Absorption des Chlors und HCl eingefügt wird. Da bei der Reaktion von $H_2+Cl_2=2HCl$ keine Veränderung des Drucks stattfindet, wird der Druck Pm unmittelbar nach der Explosion gemessen. Bei anderen Gemischen wird der Pm-Druck mit Leichtigkeit aus dem Druck P im Gefäss D und dem Verhältnis der Volumina und Temperatur der Gefässe E und D berechnet.

In Fig. 4 sind die erhaltenen Ergebnisse für die Mischungen H_2 und Cl_2 bei verschiedenem Prozentsatz des Chlorgehalts im Gemisch dargestellt.

Auf den Koordinaten sind $\lg \frac{Pm}{T}$ und $\frac{I}{T}$ dargestellt. Wie ersichtlich, gilt in diesem Falle das Gesetz $\lg \frac{Pm}{T} = \frac{A}{T} + B$, und die Kon-

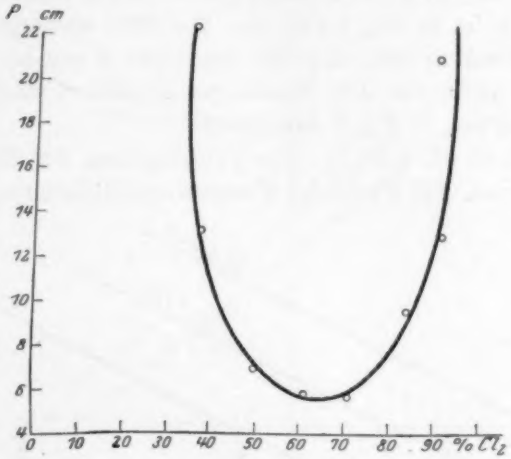

Fig. 5.

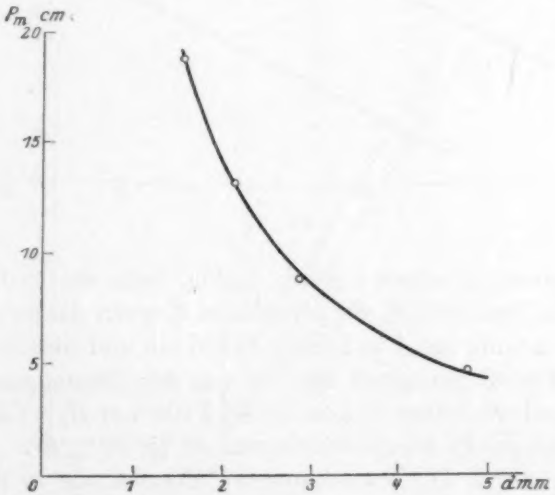

Fig. 6.

stante A hängt nicht von der Zusammensetzung des Gemisches ab. Der Wert der Konstanten A ist 2600 bis 2900, wenn P in Zentimetern ausgedrückt ist. In Fig. 5 ist die Abhängigkeit des Pm vom Prozent-

satz des Gemischbestandes für die Temperatur $T = 623°$ abs. dargestellt.

Wie ersichtlich, hat Pm einen minimalen Wert für Gemische von 66 % Cl_2 und 34 % H_2. Die Abhängigkeit von Pm vom Durchmesser d des Gefässes E ist in Fig. 6 für eine $T = 667°$ wiedergegeben.

Wie zu erwarten war, hängt die Konstante A von den Dimensionen des Gefässes nicht ab. Die Konstante B variiert stark. Dieses ist durch die Kurven in Fig. 7 dargestellt.

2. Gemisch $H_2 + Br_2$[1]). Eine Verzögerung der Explosion wird nicht beobachtet. Die Farbe der Flamme ist gelblichgrün und erinnert

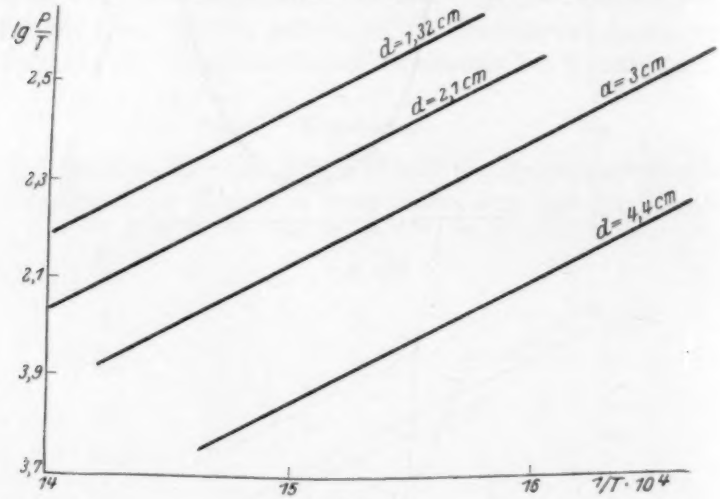

Fig. 7.

an das Temperaturleuchten von Br_2. In Fig. 8 sind die für die Gemische von 50 % Br_2 und 66 2/3 % Br_2 erhaltenen Kurven dargestellt.

Die Konstante ist A in beiden Fällen ein und dieselbe und zwar $A = 4000$. Die Abhängigkeit des Pm von der Zusammensetzung des Gemisches ist vom selben Typus wie im Falle von $H_2 + Cl_2$. Das Pm-Minimum entspricht dem Gemisch von 60 bis 70 % Br.

3. $CS_2 + O_2$[2]). Die Anordnung ist dieselbe wie in den vorhergehenden Fällen. Das Auspumpen wird durch ein Pumpenaggregat nach Langmuir bis zu 10^{-4} bis 10^{-5} vollzogen. Beim Auspumpen des

[1]) Versuche mit diesem Gemisch sind von G. Riabinin und Proskurnin ausgeführt worden. [2]) Versuche mit diesem Gemisch sind von A. Kowalsky ausgeführt worden.

Gefässes durch eine Ölpumpe ist es ganz unmöglich, reproduzierbare Resultate zu erhalten, da der Gasrest von der vorhergehenden Explosion einen starken Einfluss auf den *Pm*-Wert der nächstfolgenden

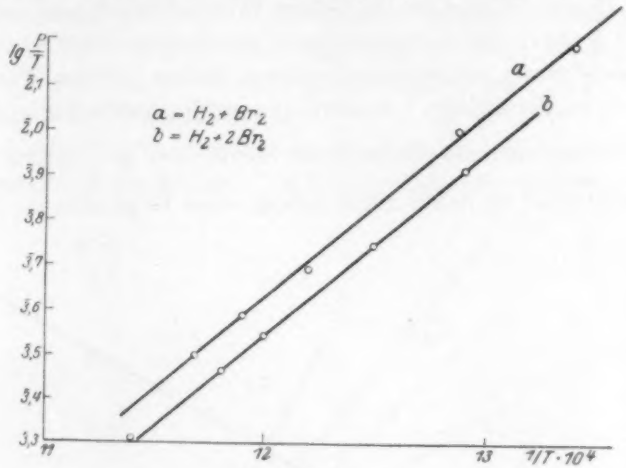

Fig. 8.

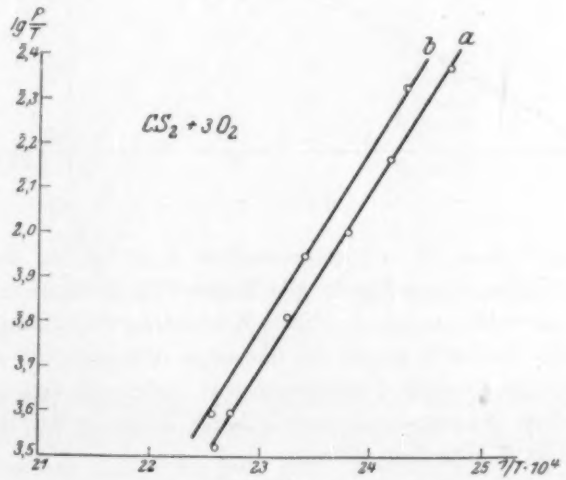

Fig. 9.

Versuche ausübt. Bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen und bei Drucken, die sich *Pm* nähern, werden bedeutende Verzögerungsintervalle, bis zu 2 bis 3 Minuten, beobachtet. Bei hohen Temperaturen ist die Verzögerung unbedeutend.

Die Explosion oder das Entflammen hat unter diesen Bedingungen den Charakter eines andauernden Glühens, das allmählich anwächst und allmählich auslöscht. Die Dauer des Glühens erreicht 10 bis 15 Sekunden. Dieses Glühen ist im Gefäss E konzentriert und geht nicht ins Gefäss D über. Die Reaktion findet gewöhnlich unter Abscheidung von Schwefel statt, von welchem sich ein Anflug auf den Wänden des Gefässes D niederschlägt. Ausserdem wurde beobachtet, dass bei $T = 132°$ C der normale Verlauf der Kurve von $\lg \frac{P}{T}$ gegen $\frac{I}{T}$ stark gestört wird, und es dabei nicht gelang, eine Explosion zu erhalten.

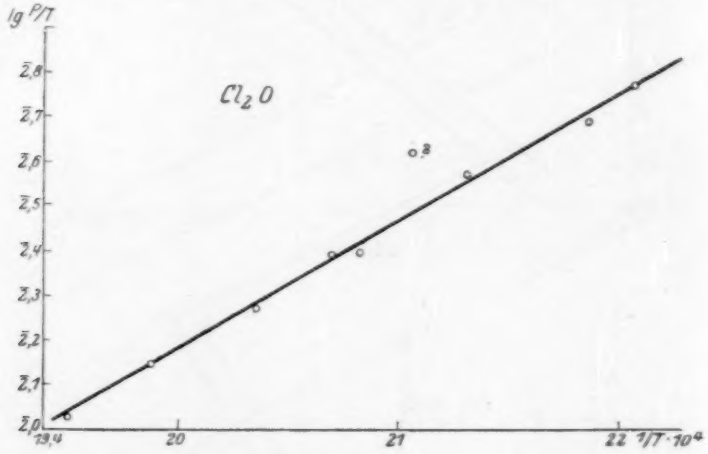

Fig. 10.

In Fig. 9 sind die experimentellen Kurven für das Gemisch $CS_2 + 3O_2$ (Kurve a) angeführt. Die Kurve b ist dadurch erhalten worden, dass das Gefäss E innen mittels Kathodenzerstäubung mit Platin bedeckt war. Dadurch wurde die bisherige Abhängigkeit des Pm von T geändert. Die Explosion wird erschwert, indem die Grösse B wächst, aber ohne dass die eventuelle katalytische Wirkung der Wände etwas an der Grösse A geändert hätte.

Für diese Reaktion ist $A = 4000$.

4. Cl_2O. Dieser Fall ist der einzige von den von uns untersuchten, der sich auf eine Zerfallsreaktion bezieht. Die Versuchsanordnung ist die übliche. Die Verzögerung tritt zutage und wächst gewöhnlich mit der Senkung der Temperatur an. Der von uns für diesen Fall verwandte Ofen war im höchsten Grade unvollkommen, wobei die Tem-

peratur in verschiedenen Abschnitten des Ofens keine gleichmässige war. (Für die anderen Versuche wurde der Ofen vorerst geprüft und in bezug auf Gleichmässigkeit der Temperatur in den verschiedenen Punkten instand gesetzt.) Daher sind die hieraus erhaltenen Ergebnisse für dieses Gemisch nicht ganz genau. Doch ist die erhaltene Kurve, wie aus Fig. 10 ersichtlich, eine hinreichend geradlinige. Die Konstante $A = 2500$ (annähernd).

5. Gemische von Grenzkohlenwasserstoffen und Sauerstoff. Versuchsanordnung wie üblich. Die Explosionsverzögerungen schwanken

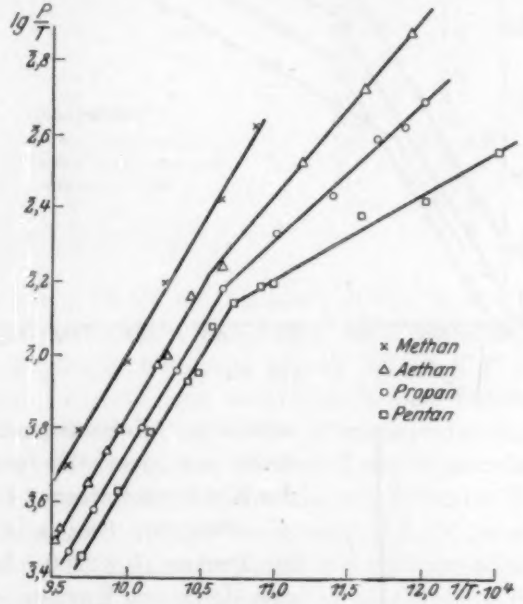

Fig. 11.

von 0·5 bis 200 Sekunden. Die Explosionen, besonders in Gemischen von Pentan mit O_2, besitzen eine zersplitternde Wirkung, so dass bei einem Druck von $P > 10$ cm jede Explosion mit einer Zertrümmerung des Gefässes D verbunden ist.

In der Fig. 11 sind die experimentellen Kurven für die Gemische a) $C_5H_{12} + 8O_2$; b) $C_3H_2 + 5O_2$; c) $2C_2H_6 + 7O_2$; d) $CH_4 + 2O_2$ angeführt.

Für diese Gemische wird, wie aus dieser Zeichnung ersichtlich, ein schroffer Knick der Kurve beobachtet, und zwar an der Stelle, die $t = 680°$ C entspricht. Die Kurve besteht augenscheinlich aus zwei

Geraden, die sich in einem Punkte schneiden. Die Konstante A ist für höhere Temperaturen (über 680° C) eine und dieselbe für alle Homologe und stimmt überein mit der von Methan $A = 7000$. Für den Teil der niedrigen Temperaturen ist die Konstante A verschieden für ver-

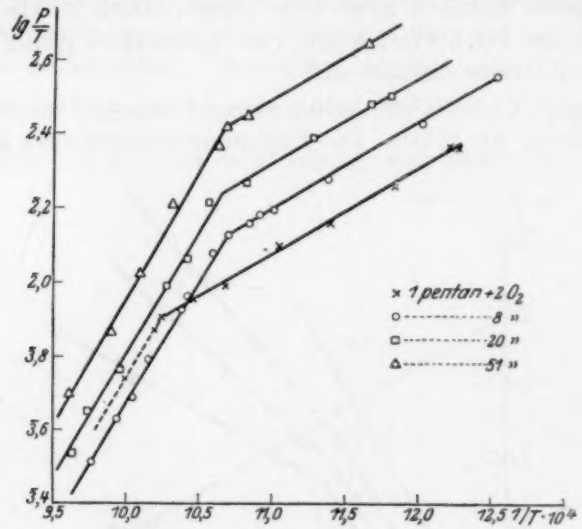

Fig. 12.

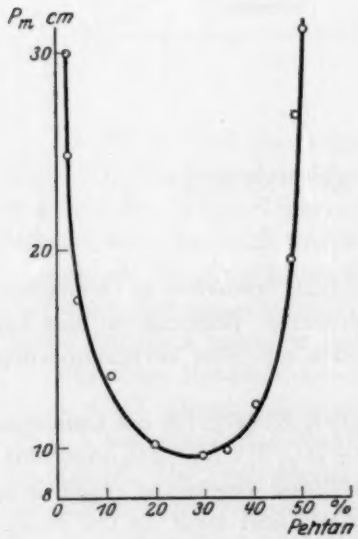

Fig. 13.

schiedene Kohlenwasserstoffe und sinkt mit dem Wachsen der Zahl der Kohlenstoffatome. Für Äthan ist $A = 4900$, für Propan $A = 3800$ und für Pentan $A = 2200$. In Fig. 12 ist eine Reihe von Kurven angeführt für verschieden zusammengesetzte Gemische von Pentan mit Sauerstoff. Wie ersichtlich, verändert sich die Konstante A auch bei Veränderung des Prozentgehalts nicht.

Die Veränderung des Pm mit dem Prozentgehalt des Gemisches ist in Fig. 13 dargestellt; die erhaltene Kurve hat ein Minimum bei 66 % O_2. Es muss bemerkt werden, dass wir bei diesen Gemischen ein Pm erhalten, welches

einem höheren als dem Atmosphärendruck entspricht, ohne dass der geradlinige Verlauf der Kurve gestört wurde. Es wäre interessant festzustellen, bis zu welchem Druck dieses Gesetz seine Gültigkeit beibehält.

6. $H_2 + O_2$ und $CO + O_2$. Die Versuche mit diesen Gemischen wurden auf dieselbe Weise wie die vorhergehenden ausgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 angeführt.

Tabelle 1. $2LCO + O_2$.

$t°$C	P_m in cm
736	2
676	1·8
628	2·5
574	—
610	3
580	3
522	—
540	—
562	—
578	3
570	—
576	—
578	3

Tabelle 2. $2H_2 + O_2$.

$t°$C	P_m in cm
720	1·3
640	1·1
610	1.4
590	1·7
560	1·9
540	2
530	2·1
520	2·1—2·2
518	5
515	12
512	25—26

Aus Tabelle 2 ist für das Gemisch $2CO + O_2$ ersichtlich, dass es unterhalb einer bestimmten Temperatur nicht explodiert. Dieses Ausbleiben der Explosion tritt sehr schroff bei $t = 578°$ ein; unterhalb dieser Temperatur misslangen alle Versuche, eine Entzündung mittels Steigerung des Drucks bis zu 60 bis 70 cm hervorzurufen.

Im Fall der Mischung von Sauerstoff mit Wasserstoff wird zuerst ein langsamer Anstieg des Pm-Druckes mit fallender Temperatur beobachtet, darauf tritt bei einer Temperatur von 520 bis 518° ein schroffer Sprung auf und der Druck wächst mit weiterer Senkung der Temperatur ungewöhnlich rasch an, wobei er eine Höhe von $Pm \simeq 1$ Atm. bei einem Temperaturabfall von 520 bis auf 510° erreicht.

Diskussion.

Auf Grund des Vorstehenden kann als festgestellt gelten, dass das Gesetz $\lg \frac{Pm}{T} = \frac{A}{T} + B$ in den verschiedensten Fällen seine Rechtfertigung findet. Dürfen wir nun annehmen, dass die Theorie der Wärmeexplosion, die von SEMENOFF mathematisch formuliert worden ist, tatsächlich dadurch bestätigt worden ist? Wir meinen, dass wenn diese Theorie auch in den einzelnen Fällen für berechtigt gelten kann, so gibt es doch viele Fälle, in denen sie nicht zutrifft. Die Existenz

kalter Flammen, z. B. die langsame Oxydation der Ätherdämpfe[1]), widerspricht der ganzen Vorstellung von der Wärmeexplosion. Ebenso ist nicht zu bezweifeln, dass der langdauernde Charakter der Verbrennung, der von uns im Gemisch $CS_2 + O_2$ beobachtet wurde, ebenfalls jegliche Möglichkeit ausschliesst, die Verbrennung dieses Gemisches als reine Wärmeexplosion aufzufassen. Ebensowenig ist das möglich für die Explosionen H_2 und O_2 und CO und O_2, wo die Konstante A eine sehr kleine ist. Denn es ist nach der Theorie $A = 0{\cdot}11 . E$, wo E die Aktivierungswärme ist. Wenn nun bei diesen Gemischen die Explosion eine reine Wärmeexplosion wäre, so müsste die Grösse E und folglich auch die Grösse A sehr bedeutend sein. Wenig wahrscheinlich ist auch eine reine Wärmeexplosion für die Gemische $H_2 + Br_2$ und $H_2 + Cl_2$. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Verbindung von H_2 und Br_2 kann im Anfangsmoment, nach BODENSTEIN, durch die Gleichung

$$w = K\sqrt{P_{Br_2}} \cdot P_{H_2} e^{-\frac{40000}{RT}} = K P^{3/2} \sqrt{\gamma}\,(1-\gamma)\, e^{-\frac{40000}{RT}}$$

ausgedrückt werden, wo $P_{Br_2} = \gamma P$, $P_{H_2} = (I - \gamma P)$ und P der Gesamtdruck ist.

Gemäss der Theorie der Wärmeexplosion wird der Druck Pm dabei auf folgende Weise formuliert:

$$\left(\frac{Pm}{T}\right)^{3/2} = C e^{-\frac{40000}{RT}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\gamma}(1-\gamma)}. \qquad (a)$$

Wir wollen jetzt sehen, inwieweit das Experiment diesem Schluss entspricht.

Zunächst erreicht der Wert $\sqrt{\gamma}(1-\gamma)$ ein Maximum, und folglich das Pm ein Minimum bei $\gamma = \frac{1}{3}$, d. h. bei einem Gemisch von 33 % Br_2 und 67 % H_2. Die experimentellen Resultate ergeben ein minimales Pm bei 33 bis 35 % H_2 und 67 bis 65 % Br_2 in Widerspruch mit der Theorie.

Wenn wir die Formel (*a*) logarithmisieren, so erhalten wir

$$\lg \frac{P}{T} = \frac{40000}{RT} \cdot \frac{2}{3} \lg e + C = \frac{5400}{T} + C,$$

d. h. die Konstante A muss gleich sein $= 5400$, während im Versuch $A = 4000$. Das ist ein Widerspruch, der bei weitem alle eventuellen Fehler im Experiment übersteigt.

---

[1]) WEITE und PRICE, loc. cit.

Die sich glänzend bestätigende Gesetzmässigkeit $\lg \frac{Pm}{T} = \frac{A}{T} + B$ ist daher augenscheinlich noch nicht ein unmittelbarer Beweis für die Wärmetheorie und man ist daher genötigt, eine andere Erklärung des Explosionsmechanismus zu suchen. Eine Weiterentwicklung der Theorie der Explosionsprozesse ist in dieser Richtung von SEMENOFF unternommen worden, und zwar in einer neuen Arbeit[1]) über den Explosionsmechanismus von $H_2 + Cl_2$ und $H_2 + Br_2$.

Für die besprochenen Fälle reicht daher die Theorie der reinen Wärmeexplosion noch nicht aus. In anderen dagegen kann ein Wärmeexplosionsmechanismus als festgestellt gelten. So z. B. hat HINSHELWOOD[2]) im Falle von Cl_2O konstatieren können, dass die Zersetzungsreaktion homogen nach dem bimolekularen Gesetz verläuft. Die erhaltene Aktivierungswärme war $= 21000$. Allerdings weicht diese Reaktion in ihrer Anfangsphase vom bimolekularen Gesetz ab. Wenn man jedoch dieses weiter nicht berücksichtigt, so erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit die Formel

$$w = CP^2 e^{-\frac{21000}{RT}} \quad \text{wo} \quad C = \sqrt{2}\pi\sigma^2 u n_0^2.$$

Die kritische Bedingung der Explosion wird also dann auf folgende Weise ausgedrückt:

$$\left(\frac{Pm}{T}\right)^2 = K e^{\frac{21000}{RT}} \quad \text{wo} \quad K = \frac{\varkappa R}{C \cdot 21000} \cdot \frac{N}{Q \cdot 2 \cdot 8}\ ^3)$$

und $\varkappa$ der Koeffizient der Wärmeabgabe ist;

oder $$\lg \frac{Pm}{T} = \frac{21000}{2RT} \lg e + \frac{1}{2} \lg K = \frac{2250}{T} + \frac{1}{2} \lg K = \frac{2250}{T} + B.$$

Somit ist der theoretische Wert von $A = 2250$. Im Experiment war der erhaltene Wert von $A = 2500$, was recht gut mit der theoretischen Grösse übereinstimmt. Der theoretische Wert der Konstanten B lässt sich schwer berechnen, da in diesem Ausdruck der Koeffizient der Wärmeabgabe des Gases inbegriffen ist. Daher werden wir auf diese Weise verfahren: wir berechnen den Wärmeabgabekoeffizienten $\varkappa$, die Richtigkeit dieser Theorie dabei voraussetzend.

---

[1]) Erscheint etwa gleichzeitig in Z. physikal. Chem., Abt. A. [2]) HINSHELWOOD, J. Chem. Soc. London **123**, 2730. 1923. [3]) σ = Moleküldurchmesser $= 5 \cdot 10^{-4}$. u = Geschwindigkeit der Moleküle $= 10^4$. n_0 = die Zahl der Moleküle bei 1 cm Druck. N = AWOGADROsche Zahl. Q = Reaktionswärme ($Cl_2O + Cl_2O = 2Cl_2 + O_2$). Pm = Druck in Zentimeter Hg.

Da aus Obengesagtem $\varkappa$ durch die Gleichung gegeben ist

$$\lg \varkappa = 2B + \lg \frac{21000 \cdot C \cdot Q \cdot 2{\cdot}8}{RN},$$

so erhalten wir bei Einsetzung in diesen Ausdruck der Versuchsergebnisse den Zahlenwert von $\varkappa$.

Mit dem Wert der Aktivierungswärme $E = 22000$ ($A = 2420$) wird $\varkappa$ von der Grössenordnung 10^{-1} für $E = 26000$ ($A = 2860$), $\varkappa$ wird es von der Grössenordnung 10^{-5}.

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass welchen physikalischen Sinn die Konstante A auch haben mag, sie zweifellos irgendwelche Grundeigenschaft der Explosionsreaktionen charakterisiert, deren Erklärung uns höchst wahrscheinlich behilflich sein kann, uns hinsichtlich der Art dieser Erscheinungen zu orientieren.

Ich möchte nun noch auf die Bedeutung der Grösse A für die Mischungen von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff mit einigen Worten hinweisen. Wenn man annimmt, dass die Wärmeexplosionstheorie für die Kohlenwasserstoffe richtig ist und der Einfachheit halber ansetzt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dem bimolekularen Gesetz entspricht, so erhält man bei Berechnung der Wärmeaktivierung folgendes Bild.

Für eine, für alle Kohlenwasserstoffe gleiche, bei höheren Temperaturen gültige Kurve ist $E = 64000$ cal, was der Grösse der Sprengungsenergie der Verbindung C—H ziemlich nahe kommt.

Der für niedrige Temperaturen gültige Kurventeil ergibt verschiedene Werte für E — für Äthan ist $E = 50000$ und für Pentan $E = 20000$ cal. Diese Zahlen kommen dem Wert der Wärmeaktivierung ziemlich nahe und entsprechen augenscheinlich der Sprengung der C—C-Bindung. Hieraus kann man schliessen, dass der Knick der Kurve bedingt ist durch das Vorhandensein zweier Prozesse, welche mit der Sprengung der Verbindungen C—C und C—H verbunden sind. Für Methan ist die Verbindung C—C nicht vorhanden, dementsprechend fehlt der Knick. Die vorliegenden Ergebnisse für Kohlenwasserstoffe mit doppelter Bindung geben viel grössere Werte der Aktivierungsenergie. Für die Mehrzahl der erforschten Reaktionen ist es bekannt, dass sie auf heterogenem Wege zustande kommen. Die letzten Arbeiten von Hinshelwood[2]) jedoch über die Gemische von $H_2 + O_2$ und von Pease und Chesebro[3]) über $CH_4 + O_2$ zeigen, dass diese

[1]) J. Amer. Chem. Soc. Juni 1928. [2]) Gibson und Hinshelwood, Proc. Royal Soc., London **119**, 591. 1928. [3]) Pease und Chesebro, Proc. Nat. Acad. Sciences, Washington **14**, 472. 1928.

Reaktionen in der Nähe des Explosionspunkts wieder homogen werden[1]). Dabei weisen die Wände des Gefässes eine störende Wirkung auf. Ausserdem ist aus den Versuchen mit Schwefelkohlenstoff zu ersehen, dass Platinierung der Gefässwände die Explosion erschwert, indem es die Konstante B erhöht.

In Anbetracht alles Obenerwähnten meinen wir, dass die Voraussetung, dass alle von uns erforschten Reaktionen auf homogenem Wege zustande kommen, eine genügende Berechtigung besitzt.

Zusammenfassung.

1. Der Zusammenhang zwischen dem Minimaldruck, bei dem Explosionen eintreten und der Temperatur ist erforscht in bezug auf folgende Gase:

$$H_2 + Cl_2;\ H_2 + Br_2;\ CS_2 + O_2;\ Cl_2O;\ CH_4 + O_2;\ C_2H_6 + O_2;\ C_3H_6 + O_2;$$
$$C_5H_{12} + O_2;\ CO + O_2;\ H_2 + O_2.$$

2. In allen Fällen gilt die Gesetzmässigkeit $\lg \frac{Pm}{T} = \frac{A}{T} + B$, wo A die Konstante für die gegebene Reaktion ist, ohne dabei von den Versuchsbedingungen abzuhängen. Die Konstante B hat für die Mehrzahl der Mischungen ein Minimum bei 66 % von einer der Komponenten. B wächst mit gleichzeitiger Verminderung des Durchmessers des Gefässes an.

3. Die Werte der Konstanten A für verschiedene Gemische sind die folgenden:

$$H_2 + Cl_2\ A = 2500$$
$$H_2 + Br_2\ A = 4000$$
$$CS_2 + O_2\ A = 4000$$
$$CH_4 + O_2\ A = 7000$$

$$C_2H_6 + O_2 \begin{cases} A_1 = 7000 \\ A_2 = 4200 \end{cases}$$
$$C_3H_8 + O_2 \begin{cases} A_1 = 7000 \\ A_2 = 3800 \end{cases}$$
$$C_5H_{12} + O_2 \begin{cases} A_1 = 7000 \\ A_2 = 2200 \end{cases}$$

4. Es werden die Gründe erörtert dafür, welche von diesen Explosionsprozessen als reine Wärmeexplosion betrachtet werden können.

Zum Schlusse halte ich es für meine angenehme Pflicht, Herrn N. Semenoff für sein reges Interesse und wertvollen Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

[1]) Vgl. auch Bodenstein, Z. physikal. Chem. **29**, 690. 1899.

Leningrad, Physikal.-Techn. Laboratorium. Physikal.-Chem. Abteilung.
August 1928.

Bücherschau.

Radioaktivität, von STEFAN MEYER und E. v. SCHWEIDLER. II. vermehrte und teilweise umgearbeitete Auflage. B. G. TEUBNER, Leipzig 1927. Geb. M. 36.—.

Seit Jahresfrist benutze ich dieses ausgezeichnete Standardwerk fortgesetzt; da hätte längst der Referentenpflicht genügt werden sollen. Mit einer beinahe vollkommenen Sicherheit erteilt das Werk stets Antwort auf Fragen nach dem Stande eines speziellen Problems. 6430 Einzelarbeiten sind im Literaturverzeichnis enthalten, referiert nach Massgabe ihres wissenschaftlichen Gewichts, wie es diejenigen messen können, die mitten in ihm stehen.

Das Werk ist in sieben Kapitel und einen Anhang unterteilt. Kapitel I gibt eine gedrungene historische Einleitung, II die Zerfallstheorie, III die radioaktive Strahlung: Hier ist dem Absorptionsvorgang und der Streuung und der Notwendigkeit einer genauen Definition der Intensität der Strahlen für Wellen und Korpuskularstrahlen besondere Beachtung geschenkt. Im IV. Kapitel sind die Arbeiten besprochen, die zur Zeit im Mittelpunkt des Interesses stehen: die Zertrümmerung der Materie, im V. Kapitel die Masse und Massmethoden, im VI. Kapitel findet man die Systematik der radioaktiven Substanzen mit zahlreichen, äusserst nützlichen Tabellen, im VII. Kapitel die Radioaktivität in Geophysik und kosmischer Physik, einschliesslich der kosmischen Strahlung.

Das vortreffliche Werk ist vom Verlage ausgezeichnet ausgestattet.

Erich Marx.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und (an den Verlag) zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.